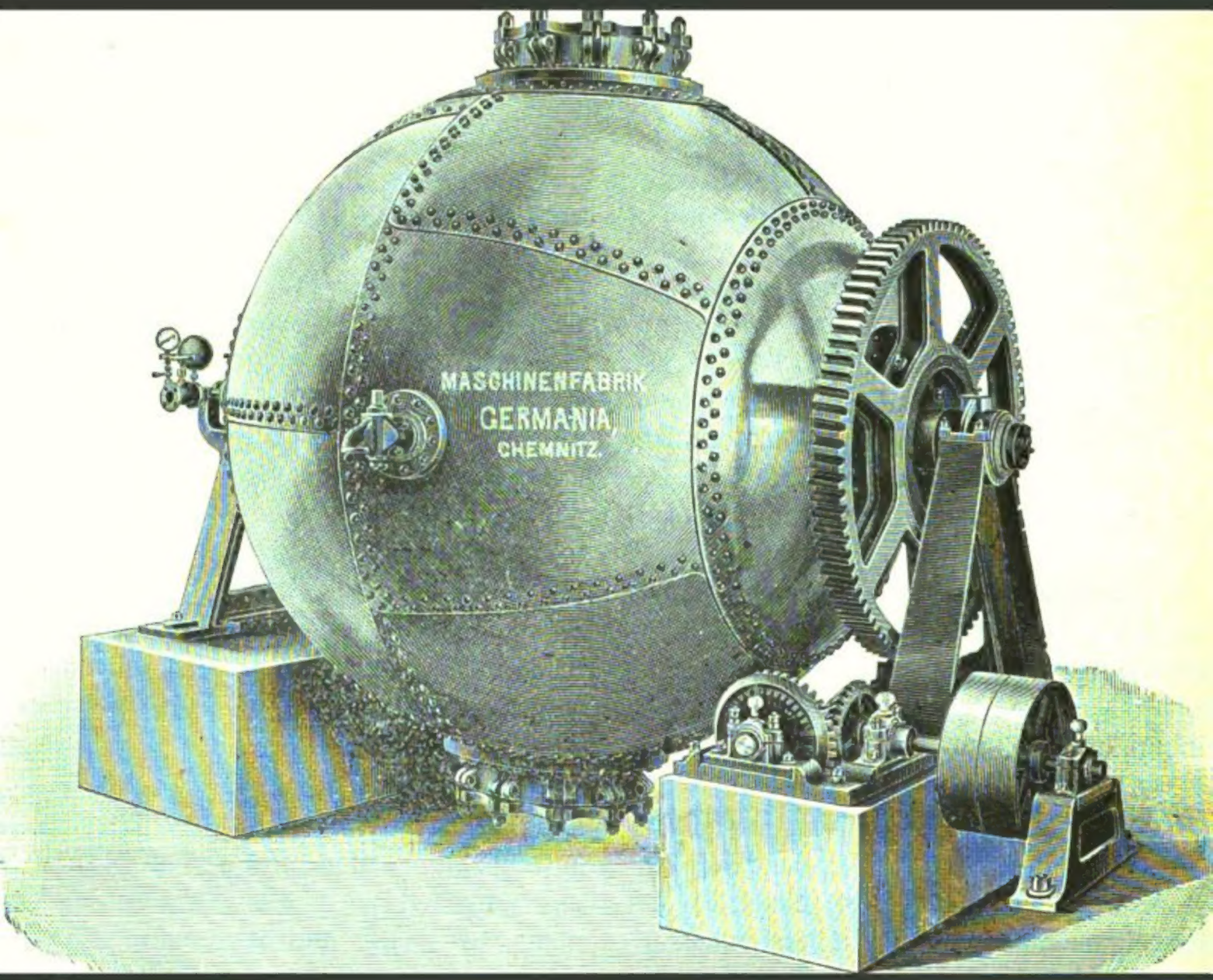
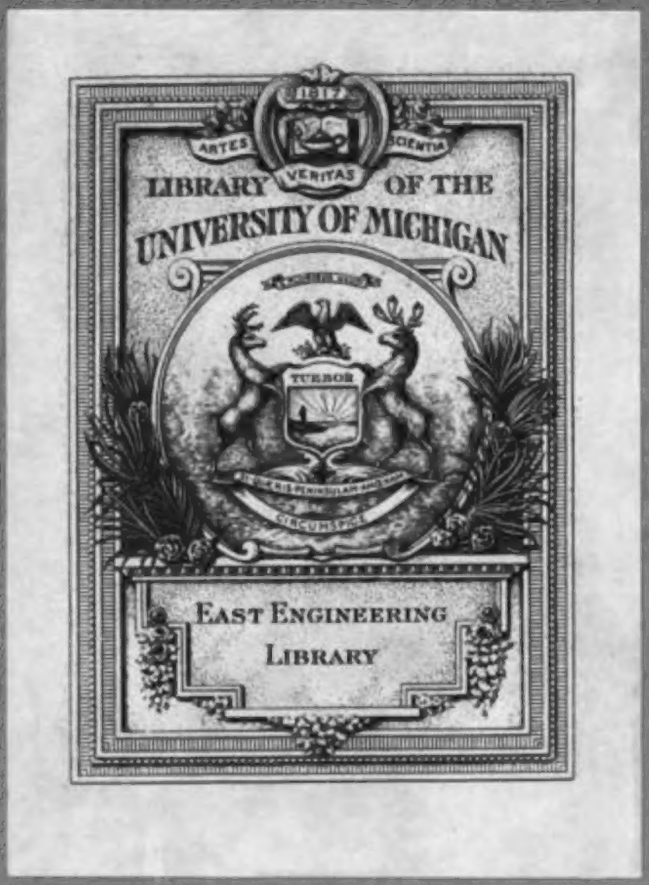


Das Papier

Ernst Kirchner

Digitized by Google


ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR
CIRCUMSPICE
EAST ENGINEERING
LIBRARY

E. Engi
TS
110
.K6

E. KIRCHNER. DAS PAPIER.

III. Teil.

Die Halbstofflehre der Papierindustrie.

Abschnitt B. und C. Zellstoff.

Die Strohstoff- und Holzzellstoff-Fabrikation

mit 293 Tafeln oder Einzeldarstellungen

von

Ernst Kirchner,
Ingenieur, Professor der Technischen Staatslehranstalten zu Chemnitz.

Herausgegeben
vom
Verleger des Günter-Staib'schen Wochenblattes für Papierfabrikation in Biberach a. d. Riss.

Als Gratisbeilage des Wochenblattes.

Vollendet 1907.

Digitized by Google

Digitized by Google

Vorwort des Verfassers.

Trotzdem ich seit 1873 die Entwickelung der Zellstoffindustrie auf dem Kontinente mit durchlebte und eine Reihe von Jahren praktisch in derselben tätig war, hat die Sichtung des Materials, die Verteidigung geschichtlich feststehender Tatsachen und die Bearbeitung der gesammelten eigenen Erfahrungen unter Einreihung der folgenden Fortschritte dieser Industrie grössere Schwierigkeiten verursacht, als ich erwartete.

Ich fühle mich verschiedenen Herren der Fabrikations- und Maschinenbau-Praxis, sowie der Wissenschaft für viele sehr wertvolle Mitteilungen dankbar verpflichtet.

Ganz besonderen herzlichen Dank spreche ich meinen lieben Freunden den Herren W. Schacht, Fabrikbesitzer in Weissenfels, Direktor Dr. Hiller in Schindlerswerk bei Bockau (Sachsen) und Professor Dr. A. Harpf in Przibram (Böhmen) aus, ohne deren Rat und treue Mithilfe Vieles in diesem Abschnitte nicht hätte gesagt werden können, was hineingehört.

Das bogenweise Erscheinen und die Unterbrechungen, die diese Arbeit infolge anderer Verpflichtungen, die ich zu erfüllen habe, erlitt, mögen die leider vorgekommenen Irrtümer und störenden Druckfehler entschuldigen. Ich bitte dieselben nach dem umstehenden Fehlerverzeichnis zu verbessern. Wiederholungen und Besprechungen desselben Themas an verschiedenen Stellen sind unausbleiblich gewesen, so dass ich die fleissige Benutzung des alphabetischen Sachregisters am Ende dieses Abschnittes beim Aufsuchen und beim laufenden Studium empfehle.

Besonders hervorheben möchte ich noch, dass ich infolge der Aufschlüsse über geeignetes Material der Kochermäntel durch Herrn Baudirektor C. Bach in Stuttgart meine zuerst S. 365 geäusserten Vorschläge, nur Schweisseisen dafür zu verwenden, ändern musste, und ich verweise auf die heute allein richtigen, S. 411/12 abgedruckten Ratschläge des in diesen Fragen durchaus massgebenden Herrn, dem ich an dieser Stelle dafür ebenfalls verbindlichst danke!

Chemnitz, den 1. Oktober 1907.

E. Kirchner.

266865

Digitized by Google

Fehlerverbesserung.

S. 6, rechte Spalte, 6. Zeile von unten statt: 1. Oktober 1871 — „Mitte Oktober 1872“ setzen.

S. 8, rechte Spalte, 32. Zeile von unten statt 1872 — „1871“ setzen.

S. 86, rechte Spalte, oben 1. Zeile statt: in grösster Menge — „am leichtesten“ setzen.

S. 87, Tabelle V links, erste Rubrik 8. u. 9. Reihe von unten statt 0,... — „1,...“ setzen.

S. 88, linke Spalte, 15. Zeile von unten zufügen: 1 *l* enthält 11 · 9,43 = 103,73 g Na_2CO_3.

S. 92, rechte Spalte, 9. Zeile von oben statt Na_2O — „Na_2CO_3“ setzen.

S. 99, rechte Spalte, 14. Zeile von unten statt erkcltet — „erkaltet“ und vorletzte Zeile statt Untersucung — „Untersuchung“ setzen.

S. 112 muss heissen oben links: Gesamtkosten „17,31 M“, oben rechts: „5 M 37 Pfg.“

S. 114, Tabelle statt Ersen — „Eisen“ setzen.

S. 120, rechte Spalte, 21. Zeile von oben statt viermal — „dreimal“ setzen.

S. 185, rechte Spalte, 10. Zeile von oben statt Auslagekästen — „Auslaugekästen“ setzen.

S. 207, rechte Spalte, 8. Zeile von unten statt (606— . . . „(607— . . .“ setzen.

S. 210, linke Spalte, 4. Zeile von oben: statt Yargan — „Yaryan“ setzen; derselbe Fehler mehrfach S. 226—228.

S. 240, rechte Spalte, 17. Zeile von unten „1 t Zellstoff 3 hl ∼ 250 kg“ statt der irrtümlich gedruckten fünffachen Menge.

S. 320, linke und rechte Spalte sind die auf S. 321 linke Spalte unten gedruckten Verbesserungen zu beachten.

S. 338, linke Spalte, 14. Reihe von oben durch Nachschrift S. 345 verbessert.

S. 358. Die Tabelle in der Mitte ist Bogen 1, 1904 unrichtig gesetzt. Es wurde den Empfängern des Bogens eine neue Tabelle zugestellt, die zur Ueberklebung der unrichtigen benutzt werden sollte. Dieselbe lautet:

Ueberkleb-Zettel f. S. 358.

Verfahren	je nach der Güte und dem Durchmesser des Rundholzes aus 1 fm Reinholz ∼ 1,43 bis 1,66 rm Rohholz	
	Reines Kiefernholz	Reines Fichtenholz
	etwa 520—550 kg lufttr.	etwa 445—470 kg lufttr.
Soda-	150—157 kg lufttr. Stoff	136—150 kg lufttr. Stoff
Sulfat-	157—171 „ „ „	150—164 „ „ „
Sulfit-	— — „ „ „	170—230 „ „ „

Die prozentischen Ausbeuten in dem Satz Seite 358 linke Spalte 8.—16. Zeile von unten sind dementsprechend noch zu ändern.

S. 365 hatte ich das Verlangen gestellt, als Mantelmaterial der Zellulosekocher nur Schweisseisen zu verwenden. Da Schweisseisen aber so gut wie nicht mehr in Deutschland fabriziert wird, ich auch belehrt wurde, dass nur das heute erzeugte weiche Flusseisenfeuerblech von 34—40 kg/qcm Zugfestigkeit bei sachgemässer Bearbeitung und gutem Zusammenbau für Herstellung von Kochern empfohlen werden kann, so muss ich das S. 365 gestellte Verlangen zurücknehmen und empfehle die strenge Nachachtung der von K. W. Baudirektor C. Bach S. 411—412 für diese Bleche gestellten Bedingungen für den Kocherbau.

S. 389, rechte Spalte, Unterschrift muss heissen: „Fig. 182. Kocher mit Ph. Offenheimers Heizschlange.“

S. 408, rechte Spalte, Mitte Ueberschrift statt: Sulfitkocher — „Stoffkocher“ setzen.

S. 487, rechte Spalte, 19. Zeile, statt: Ende 1888 — „Mitte November 1888“ setzen.

Digitized by Google

Inhalts-Verzeichnis.

(Das alphabetische Inhalts-Verzeichnis befindet sich am Schluss dieses Abschnittes.)

	Seite
Titelblatt	I
Vorwort des Verfassers	III
Fehlerverzeichnis	IV
Dieses Inhalts-Verzeichnis	V—X
Verzeichnis der Figuren und Tafeln	XI—XII
Geschichte der Zellstofffabrikation	1—48
Strohverarbeitung bei den Chinesen. Dr. J. Chr. Schäffers Papierversuche 1765	1
Anfänge der Gelbstrohpapier- und Pappenfabrikation, Koop 1800. L. Piettes Papierversuche, Strohstoffpatente	2
Chaptal und d'Arcet - Echarcon, Estler-Wien, L. Piette-Dillingen erste Strohstoffverfahren bis 1830	3
Neuere Strohstoffverfahren Mellier, Lahouse, Auer, Thode etc.	4
Vergebl. Versuche von Schäffer, Koop, Piette, Holz aufzuschliessen. Anfänge der Holzzellstoffverf. Watt & Burgess 1853, Houghton 1857. Fabriken in Amerika, Royers Ford und Manayunk bis 1865	5
W. Lee und James A. Lee 1869, Sinclair 1869, Behrend-Coeslin, Dresel-Dalbke 1872	6
Natronzellstofffabriken in Deutschland 70er Jahre, Verein deutscher Cellulosefabriken 1875	7
Kosten für 100 kg Zellulose. Alb. Ungerer 1871	8
Ungerer-Zellulosefabriken Stuppach, Sinsleben 1872/75, Helbig-Schwefelnatriumverfahren 1882, Kleinrückerswalde	9
Dahl-Danzig Sulfatverfahren 1883	10
Sonstige Verbesserungen des Natronverfahrens. Säureverfahren	11
Säure- und andere Verfahren. Sulfitverfahren von Tilghman	12
Tilghmans Erfindung. Engl. Patente 1866/67, Veröffentlichungen derselben mit deutlichen Rezepten	13—14
Tilghmans Apparate, Ekman erster Sulfitzellstofffabrikant	15
Ekmans erste Fabrik (1874) Bergvik in Schweden	16
Ekmans Vorschriften für Behandlung (1876), Ekmanstoff auf dem schwedischen und deutschen Markt 1875. Beliebtheit des Stoffes in Deutschland, Zurückweisung der Behauptungen der Priorität Mitscherlichs	17—18
Prof. Dr. A. Mitscherlich. Erste engl. Patente Dr. R. Mitscherlichs 1874/75	19
Unmögliche Vorschriften, Zellulose zu erhalten. Misserfolge. R. Kefersteins Brief. Missglückte Versuche in Raths-Damnitz 1875. Dr. R. Mitscherlichs Sächs. Patent auf Gerbstoff aus Holz	20—21
Eingreifen Prof. Dr. A. Mitscherlichs. Erste Leistungen in Hann. Münden laut Briefen Wertheims und Rissmüllers, Hauptpatent Gerbstoff 1878, 23. I.	22—23
Prof. Dr. A. Mitscherlichs Zusatz-Patent, 1879 ausgegeben	23—25
Fall des Zellulose-Anspruches des Mitscherlich-Patentes. Erste Zessionsverträge 1880 mit Wetz und Vogel. O. Mitscherlich, Oklitz b. Mettkau in Schlesien. Urteil Drewsen. Ekmans Vorsprung	25
Mitscherlichs Verdienste als Förderer und Einführer der Sulfitstofffabrikation. Fabriken in Deutschland 1881/92	26
Ritter-Kellner Verfahren	27
Ritter-Kellner Fabriken, Franke-Mölndal	28
Graham-, Flodquist-, Picket-Verfahren	29
Statistik der Zellstoffindustrien in Deutschland, Oesterreich, Schweiz, Schweden, V. St. v. N.-Amerika	29—33
Nachträge	33—48
Chinesen, Begründer der Zellulosefabrikation, doch nicht in dem Sinne der heutigen Fabrikation	33
Beginn der Natron - Zellstofffabrikation in Amerika	34
Geh. Kommerzienrat M. Dresel - Dalbke, Begründer der deutschen Natronzellulosefabrikation Okt. 1872, M. Behrend-Coeslin damit für sich etwa gleichzeitig, Ungerer, Lee, Rosenhain, Graf Loewenhaupt und v. Post in Schweden	35
Sinclair-Nicol Prospekte 1. April 1872; Hering, Hahn und Franke, Königstein 1872	36
Verfasser Kirchners Tätigkeit in der Praxis, Dahl	37
Sulfitzellstoff. Angriffe dieser Geschichte und Zurückweisung seitens des Verfassers	38
Tilghmans grundlegendes Verfahren mit Kochrezept. Veröffentlichung der Patente bis 1867, Versuche der Brüder Tilghman 1867/69	39
Tilghmans Leistung. Ekman-Prioritätsnachweis	40
Prof. Dr. A. Mitscherlich. Verhältnis zu seinen Brüdern O. und Dr. R. Mitscherlich. Briefe Dr. R. Mitscherlichs 1874. Kontrakte Prof. Dr. A. Mitscherlichs mit Fabrikbesitzer Georg Rissmüller 1875	41—42
Rissmüllers Verdienste. R. Mitscherlich tritt	

Digitized by Google

Seite

seine Rechte 1877 an Prof. Dr. A. Mitscherlich ab 43
Eingreifen der ersten Zessionare, besonders O. Vogels in Zell 44
O. Vogels Leistungen 45
Folgen der Vogelschen Leistungen, A. Mitscherlichs bleibendes Verdienst 46
Verdienste Anderer. Nachahmer Tilghmans, Prof. Dr. P. Klason über Franke und Flodquist in Schweden 47
Entwicklung der amerikanischen Zellstoffindustrie, statistische Angaben über deutsche, amerikanische und skandinavische Zellstoffindustrie 48

Fabrikation gelben ordinären Strohstoffes.

Einleitung, Strohaufschliessung 49
Strohasche, Häcksellade 50
Häckselmaschinen 51—53
Strohkocher mit Tabelle 54—58
Kollergänge mit 1 Tabelle 58—65
Material der Kollersteine 65
Führung und Bedienung der Kollergänge 66
Holländer mit 2 Tabellen 67—72
Die Verfahren inkl. französischer Verfahren 72—77
Strohhalbzellulose 77
Kalk zum Kochen mit Tabelle und Untersuchung 78
Kalkulation von Gelbstrohstoff u. Strohhalbzellulose 79
Chemikalien und Lösungen für Zellstoffe 81—130
Aetznatron NaOH mit Tabellen 81—86
Soda Na_2CO_3 mit Tabellen 86—89
Wiedergewonnene Soda 89
Aetzkalk 89
Natronkochlaugenzusammensetzung und Veränderung 90—91
Aetznatron-Frischlaugen 91
Wiedergewinnung der Sodaasche und Sulfatschmelze, Ablaugen 91—94
Sulfatverfahren (Dahl) mit Erklärungen von W. Schacht 94—98
Glaubersalz (Rohsulfat) 98—99
Selbstgewonnene Schmelze, Strohzellstoffablauge, Tabellen (Schacht) 99—101
Schmelzeuntersuchungen 101—104
Stroh- und Holzzellstoffschmelzen, Tabellen 105—107
Chemikalien-Verbrauch 108
Untersuchung der Frischlaugen mit Tabellen 108—110
Nachtrag: Aetznatronlaugen 110—112

Sulfitverfahren.

Schwefel 112
Schwefelkies, Kiesuntersuchung 113—116
Kalkstein, Tuff, Dolomit und Untersuchung 116—118
Sulfitlösungen 118
Zusammensetzungen und Untersuchungen 119—126
Schwefelkiespreise 126
Schwefel- und Kiesverbrauch 126
Chlorkalklösungen mit Tabellen 127
Chlorkalkuntersuchung 128
Andere Bleichmittel 129
Aräometergrade-Vergleichstabelle 130

Die Zellstofffabrikation

Allgemeines 131
Analysen der Stroh- und Holzarten 132

Seite

Bestandteile und Verhalten der Rohstoffe beim Kochen nach Schacht 133
nach Prof. Dr. Frank 134
nach Prof. Dr. A. Harpf 136
nach Prof. Dr. P. Klason 137
Zur Chemie des Sulfitverfahrens nach Klason 138
nach Dr. Seidel 140

Die mechanische Reinigung, Zerkleinerung und Transport der Rohstoffe vor dem Kochprozesse.

Getreidestroh, Handsortierung, Häckselschneiden 141
Reinigung des Häcksels, Windfegen 142
Scheidung in Staub und Spreu, Knoten, Körner und Gutes 145
Körnerputzmaschine 146
Exhaustoren der König Friedrich August-Hütte 148
R. Dietrich's Patent Raspler-Exhaustor 148—149
Der Spänesammler (Zyklon, Isolator) 148
Spänesammler der König Friedrich August-Hütte 150
Dispositionen von Häckselreinigungs-Anlagen 150—152
Das Holz. Geeignetheit der Holzarten 153
1 rm Holz in Rinde = fm weissgeschält 154
Holzreinigung und Putzen 155
Holzzerkleinerung und Holzsortierung 156
Hacken, Hobeln, Lee'sche Maschine 157
Nicol'sche und amerikanische Maschinen 158
E. Kirchner's Hackmaschine 159
Bautzener Hackmaschine 160
Holzschneidemaschine (Guillotine) 161
Kink-Kreis'sche Hackmaschine 162
Holzmühle 163
Schleudermühlen, einfache und doppelte 164
Schüttelsortierer (System G. Türk) 165
Bautzener Holz-Zellulosekochspäne-Reinigungs-Anlagen 166—169
Lombard'sche Schlagmaschine, Sortier-Einrichtung u. Sortiermaschine Lombard 170
Hack-, Brech- und Fördermaschine, System Shortt 171
Scheibensägen und Reinigen mit Handbeil 172
Doppelte Bandsäge. Vielblätterige Kreissäge 174
Einfluss der Zerkleinerungsart auf die Ausbeute. Ausnützung des Füllraumes. Kosten der Zerkleinerung und Sortierung 175
Betriebserfahrungen, Ausbeuten und Kosten 176—180
Umwandlung der Schälspäne in Stoff 181
Spänetransport 181—183

Die Wiedergewinnungsverfahren.

Natron- und Sulfat-Verfahren.

Einleitung 184
Ablaugen der Kocher und Stoffvorwaschung 185
Shank's Auslaugekästen 185
Auslaugeapparat, Patent E. Kirchner 188
Ausblase- und Auslauge-Apparat, Diffuseur, System Dahl 189—191
Lespermont-Wascher 191—193
Auswaschen des Stoffes in Kästen unter den Kochapparaten 193
Ausblasen des Stoffes mit Ablauge in Nebenbehälter 194

Digitized by Google

	Seite
Ausblasen reingewaschenen Stoffes mit Pressluft	195
Letzte Eindickung (altes Verfahren)	195
Alte Sodakalzinieröfen	195
Sodaofen mit Dampferzeugern	197
Abdampftürme. Ungerer. Amerikanische	198
Kalzinierofen, Patent Rich. Schneider	199
Feuerung der Sodaöfen	200—203
Sodawiedergewinnungsofen, D. R.-P. Dahl	204—206
Vakuum-Verdampfstationen	206
Wärme	206
Verdampfung	207—209
Mehrkörper - Verdampfer. Yaryan - Apparat (liegend)	210—214
Bauart der Verdampfer	214
Mehrkörper-Verdampfer: Robert, Neubäcker (stehend)	215
Beschreibung des J. Aders'schen Apparates	216—218
Vierkörper-Zerdampfer Pat. Chapman	218
Verdampfapparat V. Lwowski	219
Schwagers Rieselapparat	220
Fünfstufige Verdampf-Anlage. Schwager	221—223
Liegende Verdampfapparate	223
Innenpfannen-Verdampfapparat, Patent Müller	224
Lillie-Rieselkörper und Quadruple-Effet	225
Yaryan-Verdampfer	226
Hochdruckverdampfer. W. Schacht	228
Leistungsfähigkeit der Verdampfapparate	229—231
Abführung der Kondensate	231
Kondensatoren und Luftpumpen	231
Schwagers Kondensatoren	232—234
Eindampf- und Schmelzanlage. Schwager	235—237
Theisens Zentrifugalverfahren	237
Verdampfung durch Ofenabgase	238
Enderlein. Laugeneindick- und Sodakalzinier-Anlage	239—241
W. Schachts Urteil über Enderleins Anlage	241
Hochdruckverdampfung und Verkokung Frederking	242
Neue Ofenkonstruktionen	242
Konstruktion und Erbauung	242
Baumaterial der Oefen. Topfstein, Magnesiastein	242—247
W. Schacht. Patent-Ofenfutter	247
Sodakalzinierofen mit Doppelherd- und Nachbrennkammern	248—250
Ofen für Sulfatschmelze. Doppelherd	250
Bau der Oefen. W. Schacht	252
Drehofen. Rotierender Ofen (Rotary)	253
Einordnung des Drehofens (Amerika)	254
„ „ „ (Deutschland, Sulfatverfahren)	255
Enderleins Laugeneindick- und Natronsalz-Schmelzapparat	256—258
Dorenfeldt-Drehofen mit Gleichstrom	258—260
Vergleich der Ofensysteme	260
Geruchsbeseitigung	261
Kohlenverbrauch bei der Salzwiedergewinnung	261
Laugenbereitung der Natron-Verfahren.	
Lauge aus Aetznatron des Handels	262
Lauge aus wiedergewonnenen Natronsalzen (schwarze Soda)	263—268
Geruchsbeseitigung — Nachtrag	265
Rückstände der Laugenbereitung (Verwendung für die Landwirtschaft)	268—270
Laugenbereitung in Alt-Damm b. Stettin 1875	271—273
Kirchners Kiesfilter	274
Paschkes Laugenbereitungsanlage (Mischer, Pumpe, Filter)	274—278
Lauge aus wiedergewonnener Ofenschmelze (Sulfat-Verfahren)	278
Natronasche- u. Schmelze-Zusammensetzungen	279
Sulfatlaugen-Herstellungsanlage. W. Schacht-Weissenfels	280—282
Arbeitsweise und Details des Apparates	282
Eisenspäne als Laugenfiltermaterial	283
Rationelle Schmelzlöse-Einrichtungen	284
Kaustizierte und sulfitierte Kochlauge nach W. Schacht	285
Sulfitlösungen.	
Geschichtliches. Tilghman. Ekman	286
Türme. Gerland 1863, Tilghman 1866, Koch und Moldenhauer 1869, Ekman 1874, Mitscherlich 1875	287—290
Bottiche mit Kalkstein oder Kalkmilch. Kellner, Dougall, Frank	291
Kammersystem. Flodquist	292
Laugenzusammensetzungen mit Tabellen SO_2, Sulfitlösungen	293
Schwefeldioxyd	293
Einfluss des Kalkgehaltes der Sulfitlösungen	295
O. Vogel und Sulfitlösung	296
Darstellung des Schwefeldioxydes. Schwefelbrenner Type Paschke, selbstregulierend Schwefelbrenner O. Vogel, Vonhof u. a.	296—300
Vorbereitung des Schwefelkieses oder der Pyrite	300
Kiesöfen, Kiesbrenner	301—304
Abrösten von Feinkiesen, Malétra-Schaffner-, Mac Dougall- und Herreshoff-Oefen	305
Reinigung der Gase. Drewsen	307
Zusammensetzung des SO_2 Gases	308
Untersuchung der SO_2-Gase	310
Tabelle XVIII der Volumenprozente SO_2	312
Herstellung der Kochlösung	312
Lösungstürme. Mitscherlichtürme.	313
Turmtheorie (vom Verfasser)	315
Diagramm der Turmarbeit (vom Verfasser). Tuff-Bestandteile	318
SO_2 Gehalt der Turmgase, in Deutschland, in Amerika nach F. Schilde	320
Schildes SO_2 Gasprüfer	321
Dr. A. Harpfs Turmtheorie	321
Amerikanische Türme mit Sturmschutz und Lösungsbereitung	322
Mehrturmsysteme. Dr. Kellner. Ellis	324
Bottichapparate. Dr. Kellner	325
Reinigung der Gase von Schwefelsäure	327
Kammerapparate. Flodquist	328
Bottichapparate. Dougall, Partington, Porak	328—332
Dr. A. Franks Apparat	332—335
Sachsenburger „	335
Burgess „	336—338
Stebbins „	338—340
Rationelle deutsche Wiedergewinnung	340

Digitized by Google

Seite

Luftbedarf, Schwefligsäure und Schwefelsäuregehalt nach Harpf 340—343
Flüssiges Schwefeldioxyd. Harpf 343
Wiedergewinnungs-Anlagen. Aufführung der Sulfitherstellungsverfahren 344
Vorratsbassins. Dr. Drewsens Separator. Luke Bottichapparat 345
Untersuchung der Lösungen 346
Schwefel-Wiedergewinnung 347

Kochen der Zellstoffe.

Die verschiedenen Verfahren. Bauart der Kocher. Beheizungsarten 348
Kochdiagramme 350—355
Vorgänge beim Kochen der Zellstoffe 355—358
Ausbeuten unserer Stroh- und Holzarten 358
Kochflüssigkeitsmenge auf 100 kg (Koch-) Stoff 358
Ausnützung des Füllraumes 359
Aufwendung und Verlust der Chemikalien 359—362
Kocher und Nebenapparate. 362
Allgemeines. Erfahrungen des Verfassers über Bersten der Kocherstahlmäntel. Empfehlung des Schweisseisenbleches. Berechnung der Wandstärke 362—366
Kocher mit direkter Feuerbeheizung 366—369
Ungerers Zellulosekochapparat mit Diffusion 370—373
Mit direktem Dampf geheizte (Sturz-)Kocher 373—375
Moderne Strohkocherei 375—376
Mit direktem Dampf geheizte Holzzellstoffkocher 376
Skandinavische Holzzellstoffkocherei 377
Roeckners Speikessel für Espartostoff 378
Amerik. Natronzellstoffkocher 379
„ „ „ kocherei 380
Tilghman-Sulfitkocher 381
Ekman- „ 1874 382
Mitscherlich- „ 1880 383
O. Vogel- „ 1881 384
Kocherkosten 385
Kocherauskleidung 387
Indirekte Kocherheizung 1885 388
Leistung des indirekten Heizverfahrens 390
Direkte Heizung der Sulfitkocher 391
Kocherauskleidungen 391—396
Heiz- und Entleereinrichtungen 396
Ausblasebottiche 398—401
Meurers Mischeinrichtung 402
Wiedergewinnungseinrichtungen der SO_2 und Wärme. Tilghman, Kellner, Hodgkin, Drewsen 402—406
Flodquist'scher Drehkocher 406
Brüngger'scher Drehkocher mit Schutzkruste 407
Geschweisste Kochermäntel 408

Material der Stoffkocher.

Eisen und Stahl. Weiches Flusseisen das geeignetste Mantelmaterial 408—411
Blei, Bleiblech, Bleirohre, Hartbleifabrikate 412—416
Bleilöterei, Bleilötapparat 416
Gusseisen 418
Stahlguss, Kupfer, Bronzearten. Phosphorbronze, Aluminiumbronze 419—420
Armaturen der Sulfitkocher 420—426
Zement (Hydraulischer Kalk) 426

Seite

Bleiglätte, Wasserglas, Asbest, Schwerspat, Mörtel, Auskleidematerial 427
Säurefester Kitt (Lunge). Säurefester Anstrich (Carré). Versuche eines Chemikers 428—430
Steinmaterial der Sulfitkocherauskleidung 430—432
Wenzelsteine und Wenzelmasse 432
Kocherauskleidung, System O. Türk 433
Kosten der Auskleidung pro qm, pro cbm, pro t Leistung 434
Gebräuchliche Kochersysteme 435
Füllen und Entleeren der Kocher 436—439
Durchbrechungen der Sulfitkocherwände 439
Mannlochdichtung 439
Sicherheitsventile und Manometer 440
Amtliche Kontrolle der Sulfitkocher 440
Druckentlastung der Eisenmäntel durch die Auskleidung 441
Aufstellung der Kocher 442
Schutz gegen Wärmeverluste 443
Heizdampf für Kochapparate, Sattdampf und überhitzter Dampf 444—450
Wärmemengen und Temperaturdifferenzen 450
Vollendung der Kochung. Mitscherlich-Prüfung. Titrieren 452
Ablauge-Bestandteile 453
Ablassen des Gasdruckes 453
Abdampf-Entwässerer 454
Wärmerückgewinnung aus Abgasen und Ablaugen 454
Ueberdrücken 455
Wärmeverlust durch Abtreiben der Kochflüssigkeit 456
Geruchsbeseitigung durch Uebertreiben 456
Abtreiben der Gase aus Sulfitkochern 456
Flüssige Schwefligsäure nach O. Türk 457—460
Abstossen der Kochlaugen. Natronstoff. Sulfitstoff 460
Verdünnungs- und Abkühlungsfrage 462
Fischereiübereinkunft 464
Ablaugen-Abstumpfungs-Verfahren 465
Unschädlichmachungs- und Verwertungs-Vorschläge. Harpf, Seidel, Frank u. a. 466—473
Sulfitablauge unschädlich und Verwertung. Gottstein, Sieber, Hoesch, Schacht 473
Sulfitablauge-Verwertung nach Frank und Lehmann 474
Kaustizierte sulfitierte Kochlauge. W. Schacht, Nachtrag 474
Dr. Dietz'scher Strohstoff mit Sulfitlösung 475—477
Tränken des Holzes mit Monosulfitlösung vor dem Sulfitkochen. Drewsen 477
Espartozellstoff durch Bakteriengärung 477
Vorratsbassins für Laugen und Säuren 478

Aufbereitung der gekochten Zellstoffe.

Allgemeines 479
Zerfaserung, Reinigung, Waschung und Entwässerung 480
Aeltere Methoden, Benutzung von Lespermont- und Holländerwaschung 481
Waschen im Sulfitkocher. Hand- und automatische Entleerung 482
Mitscherlichs Stampfwerke 483

Digitized by Google

Seite

Brockengewinnung Mitscherlich 484
C. Kleines Quirle 1884 484
Kleine-Kirchner-Patent mit Quirl, Astreinigung u. Zerfaserung. D.R.-P. 36473 (25. 7. 85) 485—487
Kirchners Quirlanlage 1888 488—489
Fortschritt des Quirls gegen Stampfen (Vergleich). Leistung 490
Dietz-Wagner-Separator, gleichbedeutend mit Quirl 490
Engelmayer-, O. Türk-Sulfitstoff-Aufbereitung. Leistung 491
Asttrommel 492
R. Dietrichs Separator. Verbesserter Quirl. Leistung 493
Doppelquirl (Separator, Stachelschwein) M. Behrend 494
Schleudermühlen. Vertikaler Quirl. Doppelquirl (Opener) Dr. Kellner 495
Engelmayers Zerfaserer, Mischer, Asttrommel, Sandfang, Entharzungsapparat und Quetsche 496
Nebrichs Separator. Åbergs Zerfaserer. Ast- und Knotenfänger, R. Dietrich 497—499
Ast- und Splitterfänger, Chr. Wandel 499
Schwemmrinnen, H. Füllner 500
Entwässerungstrommel, H. Füllner 501
Zellulose-Reiniger, System Wandel 502—505
Ph. Nebrichs Zellulosereiniger, System Brünger-Deissler 505—507
Reinicke-Drehknotenfang 507—510
Entwässerungstrommel-Leistung 511
Modernes rationelles Verfahren zur Zerfaserung und Reinigung von Zellstoffen 511

Rührbütten.

Liegende Rühr- und Regulierbütte Füllner 512

Entwässern der Zellstoffe.

Absitzkästen 513
Rundsieb-Stoffentwässerungsmaschine 513
Langsieb-Stoffentwässerungsmaschine und Zylindertrocknung 514
Füllner-Maschine 1905 516—517
Moderne Sulfit-Holzzellstoff-Anlage (Füllner 1905) 518—519
Entharzung des Sulfitstoffes 517 u. 520
Mess- und Kontrollapparat, Syst. Dietz-Meyer 520

Bleichen der Zellstoffe.

Nassbleiche. Vorbedingungen. Stoff und Wasser 521—522
Allgemeines über die Chlorkalkbleiche 522
Chlorkalk und Chlorkalklösungen 523
Auflösen des Chlorkalkes 523
Nackes Chlorkalkauflöser, Chlorkalkschleifer, Chlorkalklösungsanlage 524—526
Wayss-Hromadnik- und Kreislauf-Verfahren 526—529
Untersuchung des Chlorkalks und seiner Lösungen 530
Chlorkalkverbrauchs- und Ausbeutebuch 531
Kosten der Chlorkalklaugen 531
Flüssiges Chlor 531—533
Stärke der Chlorkalklösungen 533
Entharzung des Sulfitstoffes. Nachtrag 533
Harzgehalt der Nadelholzzellstoffe nach Prof. Herzberg 534

Seite

Elektrolytische Bleichlösungen. 534
Elektrolyse. Erklärungen 535
Elektrolyseur Siemens & Halske 1897 537—539
Neue Elektrolyseure Siemens & Halske 1905 539—543
Elektrolyseur. System Schuckert 1906 543—547
Elektrolyseur. Haas & Stahl. Haas & Dr. Oettel 547—550
Dr. Paul Schoop. Elektrische Bleichanlagen 1906 550—553
Elektrolyseur Schuckert, Nachtrag 554

Bleichholländer.

System Nacke 555
„ Füllner 557
„ Gebr. Bellmer 558
„ Hromadnik 559—560
Amerik. Bottichbleicherei. Kontinuierliche — 1902 561
Bleichprozess 562—564
Schnellbleiche. Schacht 565
Antichlor 565
Praxis des Bleichens. Chlorkalklösungen 566
Stoffreisser als Vorbereitung 567
Chlorkalkverbrauch, Zeit, Laugenstärke 568
Bleichen mit Elektrolytlösungen. Vergleiche Ebert 569
Nachtrag. W. Ebert verwirft die Kohlenelektroden 570
Fussbemerkung: Elektroden-Erklärung 570
L. Wagners einseitige Schrift 1906. Bedingungen für Elektrolytbleiche 571
Chlor-Soda-Verfahren 571
Bleichen mit Wasserstoffsuperoxyd 572

Lufttrocknen der Zellstoffe 573

Bautzener Reform-Trockenanlage 574—577
Trockenkosten. F. Krügers Pappenklammern 578
Abdampfverwertung 578
Bewährte Kochersysteme. Ausnützung des Füllraumes 579
Neuere Ansichten auf Grund von Erfahrung über stehende und liegende Sulfitkocher 580—582
Ausnützung des Füllraumes 582
Bleichverluste 583

Packen der Zellstoffe. 584

Abwässer der Zellstofffabriken. 584

Selbstreinigung der Gewässer. Abfangvorrichtungen für Fasern 585
Fasern unschädlich für die Fische 585
Biologisches Verfahren zur Abwasserreinigung 586
Entfaserung der Abwässer 587
Automatischer Stofffänger. Türk 588
Patent Füllner-Filter 588—593
Stoff-Regenerator, System Tittel 593
Terpentingewinnung bei Natronstoffherstellung aus Holz 594
Verwertung der Abfälle bei Zellstoffherstellung 595
Aesteaufbereitungsverfahren Ziegler 596

Anlage, Kosten und Kalkulation.

Vorbedingungen. Kostenvoranschlag 597
Kalkulation der Zellstoffe 598—601
Die Zellstofffabriken 601
Holzzellstofffabrik Ende der 1870er Jahre 602

Digitized by Google

	Seite
Strohstofffabrik 8 t pro Tag	603
Espartostoff-, Strohhalbstoff-, Rohrstoff-, Kraftstofffabriken	604
Sulfitholzzellstofffabrik 1883	605
„ „ 1904. O. Türk, Schnellkochverfahren	606—607
Sulfitholzzellstofffabrik Flodquist 1907	606
Amerikanische Riesenanlage Oxford Paper Co. mit Natron- und Sulfit-Zellstofffabrik, grosse Holzputzerei	608—614
Bleichkosten-Kalkulation, Nachtrag	614
Statistik, Nachtrag	615
Entharzung, Nachtrag	615
Elektrische Bleiche, Nachtrag	616
Physikalische und papiertechnische Eigenschaften der Zellstoffe.	
Verhalten der Zellstoffe bei höherer Temperatur	616
Lufttrocken gegen 100° C-trocken	616
Zersetzungstemperatur der Zellstoffe nach Dr. H. Hofmann 90° C	617
Dextrose und Hydrolyse, Pergamyn	617
Unterschiede der Zellstoffe infolge des Kochens	617
Weiche und harte Stoffe	617
Mahlen der Zellstoffe	617
Spaltbarkeit der Zellstoffe (Zellstoffschleim)	618
Pentosen, Pentosan, Methylpentosan der Zellstoffe	619
Beschreibung von 18 mikroskopischen Zellstoffbildern	619—623
Kapillarität der Zellen	624
Diosmose der Zellwände und Doppelbrechung	624
Zerreissfestigkeit der Zellmembranen	624
Dichroismus oder Doppelbrechung der Zellstoffe	624
Zerreissfestigkeit der Zellmembran	624
Zeitdauer der Zellstoffe u. Dauerhaftmachung	624—625
Chemisches.	626—630
Konstitutionsformeln	626
Zelluloseverbindungen	627
Zusammensetzung der Zellstoff-Rohstoffe	627
Zellulose (Cellulose), Lignin	627

	Seite
Pentosane (Xylan, Araban, Arabo-Xylan), Galakto-Araban	628
Pentosen durch Hydrolyse	628
Quantitative Bestimmung der Pentosane mit Phlorogluzin	628—629
Holzgummi, Rohfaser	629
Verwendung der Zellstoffe zu Papier, imitiert Pergament, Pergamyn, Vulkan- und Hartfiber etc.	630
Papierstoffgarne, mechanische Zellstoff-Verspinnung	630—633
Kellner-Türk-Nassspinnverfahren	630
Kellner-Türk-Leinweber-Dr. Max Müller-Verfahren Licellagarne	631
Claviez Xylolingarne	631
Rud. Kron Silvalingarne	631
Aussichten der Papierstoffgarne in der Zukunft	632
Kunstseidenfabrikation. Verspinnung chemisch gelösten Zellstoffes. Geschichtliches	633—640
Réaumur 1734, Tudemare 1855, Swan 1883	633
Graf Hilaire de Chardonnet 1884, Henry Despaissis 1890	633
Pauli, Fremery & Urban und Bronnert 1889, Pauli-Seide	633
Beginn der Kunstseidenindustrie. Preis, Produktion	633
Seide aus tierischen Stoffen	634
Seide aus Nitrozellstoff; Chardonnet, De Vivier, Lehner, Bronnert & Schlumberger	635—636
Glanzstoff oder Pauliseide; Fremery & Urban; Bronnert	637
Viskoseseide, Xanthogenat	637
Stearns Viskoseseide	638
Azetatseide, Azetylzellulose	638
Eigenschaften der Kunstseiden	638
Struktur der Kunstseiden	639
Nachweis der Kunstseiden	639
Zukunft der Kunstseiden	639
Kraftpapierstoff (Nachtrag)	640
Zellstoffe ausländischer Pflanzen	641—642
Bambusstoff	641
Alphabetisches Sach- und Namenregister	643—651

Digitized by Google

Verzeichnis der Figuren und Tafeln.

Figur		Seite
1	Beginn und Entwicklung der Holzzellstoff-Industrie	32
2	Häckselmaschine Hermann Laas & Co.	51
3	„ „ „ „ „	52
4	„ Gebr. Sachsenberg	53
5	Zylindrischer Strohkocher	54
6	Kugelkocher	54
7	„ Querschnitt	56
8	„ Grundriss	56
9	„ mit Wendeeinrichtung	58
10 11 12	Kollergang-Systeme	59
13	Kirchners Kollergänge	61
14 15	Kirchners Kollergang	62
16	Kollergang mit hoher Schale	64
17 18	„ „ „ „	65
19 21	Mahl-Holländer	68
22 23	Voith'sche Holländer	70
24 25	W. Schachts Windfege	143
26 27	„ „ verbesserte Windfege	144
28	Röbers Patent-Getreide-Reinigungsmaschine	146
29	R. Dietrichs Raspler-Exhaustor	149
30 31	Zyklon	148
32 33	Häckselreinigungsanlage nach Schacht	150
34	Häckselschneide- u. Reinigungsanlage nach Nemethy	151
35	Häckselschneide- u. Reinigungsanlage mit Zyklon	151
36	Holzhackmaschine J. A. Lee	157
37 40	Prinzip des Querhackens und Langhobelns	157
41	Amerik. Holzhackmaschine	158
42 44	E. Kirchners Hackmaschine	159
45 46	Bautzener dreifache Hackmaschine	160
47	Holzschneidemaschine, Patent A. Niethammer	161
48	Hackmaschine Kink-Kreis	162
49	Holzmühle	163
50	Einfache Bautzener Schleudermühle	164
51	Doppelte „ „	164
52	Schüttelsortierer (System Türk)	165
53	Bautzener Kochholzzubereitungs-Anlage	167
54	Neue Bautzener Holzhack- u. Sortieranlage	169
55	Lombard'sche Sortiermaschine	171
55a	Hack-, Brech- und Fördermaschine (System Schrott)	171
56 60	Scheibensäge und Zubehör	173 74
61	R. Dietrich. Schälspäneverwertung	180
62	Holzspänetransport nach R. Dietrich	182
63	Spantransport für stehende Kocher	183
64	Shanks Auslaugekästen	186
65	Kirchners Auslaugeapparat	188
66	Diffuseur, System Dahl	190
67	Lespermont-Waschapparat	192
68	Sodakalzinierofen 1876	196
69	„ 1877	196
70	Sodaofen mit Dampferzeugern	197
71	Turmofen (Amerika)	198
72	Kalzinierofen (Rich. Schneider)	199
73	Dahls Ofen für Sulfatschmelze	204
74	Fehlt!	—
75	Dreikörper-Verdampfer	210
76	P. Neubäckers Verdampfer	215
77	J. Aders Verdampfstation	217
78	V. Lwowski Verdampfapparat	219
79	Schwagers Rieselapparat	221
80	„ Verdampf-Anlage	222
81 82	Müllers Innenpfannen-Verdampfapparat	224
83 84	Lillie-Rieselkörper	225
85	Lillie-Quadruple-Effet	226
86	Yaryan-Verdampfkörper	227
87	Schacht-Hochdruck-Verdampfer	228
88 91	Schwager-Kondensatoren	233
92	Schwager-Eindampf- und Schmelz-Anlage	235
93	Enderlein-Eindampf- u. Sodakalzinier-Anlage	239
94	Sodakalzinier-Anlage mit Nachbrennkammern	249
95	Doppelofen für Sulfatschmelze	251
96	Rotierender Ofen (Rotary)	252 53
97	Amerikanische Einordnung des Rotary	254
98	Deutsche Einordnung des Rotary	255
99	wie Tafel 93 mit weiteren Details	256 57
100	Dorenfeldt-Drehofen	258
101 02	Gleich- und Gegenstrom-Prinzip	259
103 05	Aeltere Natronlaugenbereitungsanlage	272 73
106 07	Kirchners Kiesfilter	274
108 10	Paschkes Laugenbereitung	275
111 12	„ Mischer	276
113	„ Saug- und Druckpumpe	276
114 15	„ Kalkfilter	277
116 u. 118	„ Luftpumpe	278
119 20	Schachts Sulfatlaugen-Anlage	280 81
121 22	Schwenkrohreinrichtung	283
123 24	Koch-Moldenhauer-Türme 1869	290
125	Diagramm, pCt SO_2 — Grade Bé	295
126	Schwefelverbrennungsofen	297
127 29	Paschkes Schwefelbrenner	298
130 31	Vonhofs „	299
132	Sachsenburger Schwefelbrenner	300
133	Englischer Kiesofen 1875	302
134 35	Amerik. Kiesofenanlage	303
136	Paschkes Kiesbrenner	304
137	Malétra-Etagenofen	305
138	Herreshoff-Ofen	306
139	Reichs SO_2-Gasuntersuchungsapparat	310
140	Mitscherlichturm	313
141	„ nach Harpf	314
142	Turmtheorie	315
143	Diagramm der Turmarbeit	318
144	F. Schildes SO_2-Gas-Prüfer	321
145	Türme mit Sturmschutz	322
146	Amerik. Turm	322
147	Ellis Mehrturmapparat	325
148 49	Bottichapparat Dr. K. Kellner	326
150	Dr. Kellners Lösungsmesser	326
151	Ernst Poraks Lösungsapparat	329

Digitized by Google

Figur		Seite
152 56	Burgess Lösungsapparat	336 37
157	Stebbins „	339
158	Diagramm. Kiefernholzkochen 1875 Kirchner	350
159	„ Schwed. Fichtenholzkochen 1899 Beveridge	351
160	„ Sulfitkochen 1886 Kirchner	353
161	„ „ 1892 Dr. Harpf	354
162	„ „ 1893 Ritter-Kellner	354
163	Bersten eines Kochers	364
164	Natronzellstoff-Kocher 1875	367
165	„ „ -Details	369
166	Ungerers Zellulose-Kochapparat Sinsleben 1878	370 71
167	Strohkocherei 1872	373
168	Neuer Sturzkocher Germania 1903	374
169	Moderne Strohkocherei	375
170	Holzzellstoff-Kocherei Sinclair	376
171	Skand. Holzzellstoff-Kocherei 1884	377
172	Speikocher Roeckner 1885	378
173	Amerik. Natronzellstoffkocher 1900	379
174	„ „ -Kocherei 1900	380
175	Ekman'scher Sulfitstoffkocher 1874	382
176	Mitscherlich'scher „ 1880	383
177	O. Vogels „ 1881	384
178	Mannlochverkleidung	385
179	Steinverband. Sulfitkocher	387
180 83	Heizvorrichtungen für Sulfitkocher	388 89
184	Disposition einer amerik. Kocherei	394
185	Kocherausmauerung, Patent Russel	396
186	Kocher-Leer- und Wascheinrichtung	396
187	Zellstoffkocher-Leerventil	397
188	Ritter-Kellner-Kocher Germania	398
189	Abblasebottich, F. Schilde	399
190	„ Details	400
191	Amerik. Sulfitstoffkocherei	401
192	Hodgkins Separator	404
193	Amerik. Sulfitkocherei 1900	405
194	Bleilötapparat Suckow	417
195 208	Armaturen, Pumpen, Heber, Probiersystem, System R. Meyer	421 25
209	Sulfitkocher-Auskleidung, Möncheberger Gewerkschaft	431
210	Saarauer säurebeständige Steine	432
211	Sulfitkocher. Türk'sche Auskleidung	433
212	Entleerung liegender Sulfitkocher. Wedege	438
213 14	Wärmemengen von 3 und 6 Atm. Ü. Satt- und überhitzten Dämpfen und Temperaturdifferenzen	450
215	Schwefligsäure-Verdichtung G. Türk	458
216	Anreicherung der Kochlösungen	459
217	Alfa-Brechwerk	477
218	Alfa-Halbstoffwaschapparat	478
219	Kleine-Kirchner-Quirl etc.	485
220 21	„ „ Zerfaserung u. Reinigung	486 87
222	Kirchners Quirl- etc. Anlage 1888	488
223	Sulfitstoff-Aufbereitung G. Türk 1904	491
224	Entästungstrommel für Sulfitstoff	492

Figur		Seite
225 27	R. Dietrichs Separator mit Details	493
228	Doppelquirl Behrend-Füllner 1889	494
229 33	R. Dietrichs Reinigungsanlage mit Details	498
234 35	Chr. Wandels Ast- und Splitterfänger	499
236	Schwemmrinnen H. Füllner	500
237	Entwässerungstrommel H. Füllner	501
238 39	Zellulose-Reiniger Chr. Wandel	502 03
240	Wandels Patent-Abdichtung	504
241 42	Ph. Nebrichs Trommel, System Brüngger-Deissler	505
243	Ph. Nebrichs Zellulose-Reiniger	506
244 45	Reinicke Drehknotenfang	508 u. 510
246	Liegende Rühr- und Regulierbütte	512
247	Zellstoff-Entwässerungs- und Trockenmaschine 1905	516 17
248	Moderne Sulfit-Holzzellstoff-Anlage 1905	518 19
249	Mess- und Kontrollapparat Dietz-Meyer	520
250	Nackes Chlorkalk-Auflöser	525
	„ „ Schleifer	„
252	„ Chlorkalklösungs-Anlage	526
253	Wayss-Hromadnik-Lösungs-Anlage	528
254	Einrichtung für Entharzung des Sulfitstoffes	534
255	Elektrolyseur Siemens & Halske 1897	537
256 57	Elektrolyt. Anlage „ „ „	538 39
258 59	„ „ „ „ 1905	540
260 61	Elektrolyseur Schuckert 1906	541
262	„ Anlage „ „	546
263 65	Elektrolyseur-Anlage Haas & Stahl, Aue	547 49
266	Dr. Schoops Elektrolyseur 1906	553
267	Bleichholländer E. Nacke	555
268	„ „ H. Füllner	557
269	„ „ Bellmer	558
270	„ „ Hromadnik	560
267	Amerik. Bottich-Bleicherei 1902	561
268	Kochstücke G. Türk	563
269 71	Ein- und zweipolige Schaltung	570
272	Kanalwagen (zum Stofftrocknen) Bautzen	575
273	Ausklinkvorrichtung „	„
274 75	Bautzener Trockenanlage	576
276	Pappenklammer F. Krüger	578
277	Stofffänger G. Türk	588
278 80	Patent Füllner-Filter	589—592
281	Stoff-Regenerator (System Tittel)	593
282	Aesteaufbereitung System Ziegler	596
283	Holzzellstofffabrik Ende der 70er Jahre	602
284	Strohstofffabrik 8 t pro Tag	603
285	Mitscherlich-Sulfitfabrik 1883	605
286	Sulfitfabrik 1904 G. Türk	607
287	Riesenanlage Oxford Paper Co. 1901	609
288	Holzputzerei „ „ „ „	612
289	Entwicklung der Zellstoffindustrie zum Nachtrag	615
290	Vergrösserte Zellstoffbilder	620
291	„ „	622
292	„ „	623
293	Pauli-Zelluloseseide	639

Digitized by Google

III. Teil.

Abschnitte B und C.

Stroh- und Holzzellstofffabrikation.

Geschichte der Zellstofffabrikation.

Dr. Hugo Müller-London sagt (Pflanzenfaser S. 87)*):

»Das Stroh verschiedener Getreidearten wird in China schon seit den ältesten Zeiten zur Bereitung von Papierstoff verwendet.

Soweit die Bearbeitung von dort bekannt ist, so scheint dieselbe auf dem für die Abscheidung der Pflanzenfaser aus den Rohstoffen dort allgemein üblichen Verfahren zu beruhen und darin zu bestehen, dass das Stroh mit oder ohne Zusatz von Kalk eine Art Wasserröste durchmacht, welche bis zur beginnenden Fäulnis gehend, die Strohsubstanz erweicht und leichter zerteilbar macht.

Dieser Behandlung folgt längeres Kochen in Wasser und endlich die mechanische Aufbereitung durch Stampfen oder Stossen in Mörsern.

Mit diesen einfachen Hilfsmitteln gelingt es den Chinesen, einen Papierstoff zu erzeugen, welcher, wenn auch nicht farblos oder sonst fehlerfrei, doch ein für viele Zwecke recht brauchbares Papier liefert.«

Dieses Verfahren der Chinesen hat wegen der Langwierigkeit und Umständlichkeit in Europa keinen dauernden Eingang gefunden.

Wenn nach Dr. Jakob Christian Schäffer's Papierversuchen von 1765 und 1772*) schon im XVII. Jahrhundert in einer Papiermühle zu Romini in Italien schöne Schreibpapiere aus den Samenhüllen des türkischen Waizens gefertigt wurden, so hätten wir dort die ersten Anfänge der Verarbeitung von rohen Pflanzenstoffen zu Papierstoff in Europa zu suchen; aber die Papiermühle bestand im XVIII. Jahrhundert nicht mehr und ein Papier dieser Mühle war schon zu Schäffer's Zeiten nicht mehr aufzutreiben. —

Dr. Schäffer selbst, dieser verdienstvolle Vorkämpfer für die Surrogate, sagt, dass ihm das Kochen der Hölzer in Lauge, wie es in China und Japan zur Erzielung guter, weisser Papiere gehandhabt werde, nicht gelungen sei. — Er hatte also gedacht, die mechanische Zerkleinerung der Pflanzenstoffe durch chemische Behandlung zu erleichtern, somit ahnte er das, was später mit besonders gearteten Laugen in geschlossenen Gefässen unter Hochdruck gelingen sollte! —

*) Für Bearbeitung der Geschichte dieser neuesten Grossindustrie benutzte ich die Arbeiten: L. Piette's von 1833 u. 1838; Dr. Hugo Müller's Pflanzenfaser, Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie von Dr. A. W. Hofmann. Braunschweig. 1875; die Fabrikation des Papiers von Dr. L. Müller, Berlin, 1877; C. Hofmann's Handbuch der Papierfabrikation, II. deutsche Auflage der 1890er Jahre; eigene Erfahrungen, Notizen, Patentschriften etc.

*) Man vergleiche die Mitteilungen über diesen hochverdienten, gelehrten Geistlichen in diesem Teil III, Abschnitt A, Holzschliff, S. 201/3.

Digitized by Google

Beim Gerstenstroh tritt Schäffer der Gewinnung von Zellstoff schon näher. Er brühte Strohhäcksel in siedendem Wasser ¼ Stunde, stampfte die Masse, liess sie zwei Stunden in einer Kalkbeize ziehen und stampfte den Zeug in einer Stunde zu flockigem Ganzstoff. Die Papiere aus diesem Stoff, mit Lumpenstoff vermischt, haben sich über 130 Jahre sehr gut gehalten und sind als der Anfang der Gelbstroh-Papier- und Pappenfabrikation zu betrachten.

Schon im vorigen Jahrhundert führte sich allmählig die Verarbeitung von Stroh zu ordinären Papieren und Pappen ein; man weichte zu dem Behuf gehäckseltes Stroh in Gruben mit gelöschtem Kalk ein. Später lernte man das Stroh in geschlossenen Kochern mit Kalkmilch und Dampf noch schneller aufschliessen, so dass es sich in Stampfen oder Holländern verhältnismässig leicht in Ganzstoff für ordinäre gelbe Papiere und Pappen umwandeln liess.

Nach dem, was über die Stroh- und Holzpapiere von Mathias Koop in England um 1800 bekannt wurde, ist derselbe der Zellstoffgewinnung in heutigem Sinne nur für Strohverarbeitung in etwas näher gekommen, im übrigen copirte er das von Dr. Schäffer Veröffentlichte. —

In L. Piette's: »Die Fabrikation des Papiers aus Stroh etc., Cöln, 1838«, heisst es S. 53 über das engl. Patent des M. Koop 1802:

»Stroh in Stücken von 5 cm geschnitten, wird in 18fachem Gewicht Wasser während einer halben Stunde gekocht, darauf beizt man dasselbe 8 Tage in einer abgesetzten Kalkflüssigkeit, für welche man das doppelte Stroh-Gewicht frischen Kalkes in 4½facher Menge des Kalkgewichtes Wasser löste. Hierbei muss das Stroh ganz von der Beize bedeckt sein. Darauf wird das Stroh gewaschen und wieder in viel Wasser gekocht. Diese Behandlungen werden wiederholt, bis das Stroh weich genug zu sein schien. Man setzte auch, um die Farbe des Stoffes zu verbessern, (bei letzter Kochung?) 3% des Strohgewichtes an krystallisirter Soda zu. Die Substanz wurde schliesslich gewaschen, gepresst und in gewöhnlicher Weise verarbeitet.«

Derselbe L. Piette, Papierfabrikant in Dillingen (früher französischer Advocat), hatte schon um 1830 in seinem französisch geschriebenen, von Dr. C. F. A. Hartmann übersetzten, deutsch 1833 in Quedlinburg und Leipzig bei Gottfried Basse erschienenen „Handbuch der Papierfabrikation“ über die Umwandlung verschiedener Pflanzenstoffe in Papierstoff, und S. 162/65 über Stroh- und Heupapier geschrieben. Er giebt bereits zwei Wege an, das Stroh vollkommen aufzuschliessen und mit Chlorkalk, Chlorgas oder schwefliger Säure zu bleichen. In seinem schon oben erwähnten 1838er Werk giebt er S. 54 etc. auch einen geschichtlichen Abriss der Strohstoff-Fabrikation.

Schon vor Schäffer beschäftigten sich darnach in Frankreich Guetard und Gledilch mit Versuchen, Stroh und andere Pflanzen in Papierstoff umzuwandeln; dasselbe that Delille in den letzten Jahren vor 1800. Er führt folgende französische Patente an:

1801. Seguin, 15 Jahre, Fabrikation des Strohpapiers,
1818. Dessaux, 5 Jahre, dto. dto. zu Frauenhüten,
1820. Hirigoyen, 15 Jahre, Fabrikation des Papiers und Pappendeckel mit Stroh,
1824. Brozac, 15 Jahre, Fabrikation des Strohpapiers,
1825. Polere, 5 Jahre, Fabrikation reiner Strohdeckel,
1832. Querini, 10 Jahre, Papier und Pappendeckel mit Stroh und Bleichung.

Ersterer, Seguin, machte 1819 bekannt, dass man Kalk mit Soda oder Potasche anwenden und das von Knoten befreite Stroh in solcher Lauge solange einweichen solle, bis es weichen Zeug bilde. Um weisses Strohpapier zu machen, müsse man den Zeug in Salzsäure einlegen und ihn nachher mit verdünnter Schwefelsäure auswaschen.

Digitized by Google

Es werden noch Chaptal und d'Arcet, letzterer als Besitzer einer grossen Papierfabrik mit 2 Maschinen und 6 Bütten (40 englische Arbeiter) in Echarcon (Frankreich), genannt, die versuchsweise Strohpapier erzeugt hatten.

In Deutschland, Polen, Oesterreich und der Schweiz beschäftigte man sich in verschiedener Weise mit der Sache.

Als wirksamste Methoden seien folgende Strohstoffbereitungen jener Zeit angeführt:

Estler-Wien. Er bereitet die Aetzlauge aus 1 kg Pottasche, 3 kg ungelöschtem Kalk, 60 L. Wasser, seiht dieselbe und giebt so viel geschnittenes Stroh hinein, als sie fassen kann; schon nach einer Stunde Kochung wird das Stroh zerreiblich. Die Lauge wird abgezogen und durch Zusatz von ¼ kg Potasche und 3 kg Kalk wieder tauglich gemacht. Das ausgelaugte, mit Wasser ausgesüsste Stroh wird leicht gestampft, um die Gliedknoten zu zerdrücken und die Bleiche besser wirksam zu machen. Der so vorbereitete Stoff wird solange mit flüssigem Chlor (Chlorkalklösung) behandelt, bis es die gewünschte Weisse hat, das Bleichwasser wird abgelassen und der Stoff mit Wasser ausgesüsst. Der Stoff wird nochmals gelinde gestampft, im Holländer gemahlen und endlich in die Schöpfbütte gebracht.

L. Piette beschreibt auch sein um 1830 bereits ausprobirtes und veröffentlichtes Verfahren. Er kocht Stroh in 13- bis 14facher Wassermenge bis das Wasser eine dunkelbraune Farbe und syrupartige Beschaffenheit angenommen hat, wäscht es in fliessendem Wasser, kocht es nochmals 2 Stunden in gleicher Quantität Wasser. Das nicht merklich veränderte Stroh kommt darauf in eine Kalkmilch, welche auf 100 kg trockenen Strohes und etwa 1150 l Wasser 50 kg frisch gebrannten Kalk enthält, während achttägiger Maceration in derselben wird es täglich zweimal umgerührt. Nach dieser Maceration wird das Stroh gewaschen. Nach folgendem vierstündigem Kochen wird es weich und die Fasern lassen sich voneinander abtrennen. Tags darauf kocht man es mit 2 kg Pottasche. In Macerationsgefässe geworfen, erweicht es sich endlich und kann nun leicht in etwa einer Stunde in feinen gelben Stoff umgewandelt werden, der aus der Bütte auf der Form zu einem gelben schreibfähigen Papier umgewandelt werden kann.

Mit Chlorkalk ist dieser Stoff schwer bleichbar; etwas an Farbe verliert er beim Bleichen mit Chlorgas; mit schwefliger Säure in geschlossener Kammer behandelt und nach mehrfachem Laugen wird es vollkommen bleichen. —

L. Piette geht dann in seinem 1838er Werke auf seine damals neuere Umwandlungsmethode des Strohes in Stoff ein.

Das Stroh wird sortirt, geschnitten und gewannt. Letztere Operation besteht in der Absonderung der Spreu, der reinen Halmröhrchen und der Knoten von einander aus dem damals 3 Linien (8—10 mm) lang geschnittenen Häcksel durch eine Wannmühle (Getreidereinigungsmaschine). Die Halmröhrchen werden in einem grossen offenen Kessel durch Dampf oder Feuer in reinem Wasser gekocht. Man bringt unter Einpressen so viel Stroh in den Kessel als möglich und beschwert es mit einem Deckel. Beim Kochen setzt es sich bald auf die Hälfte herunter. Drei Stunden wird das Stroh so gekocht. Das rotbraun gewordene Stroh wird in Halbzeug verwandelt und dann weiter in einer Lauge von 50 kg Kalk auf 100 kg Stroh drei Stunden gekocht. Nach Mässigung des Feuers und Ablassen der ersten Lauge wird eine zweite Lauge aus 1 kg Potasche 30 kg Kalk auf 100 kg Stroh gegeben und wieder 3 Stunden gekocht. Die letzte Behandlung wird noch zweimal wiederholt, so dass eine viermalige Behandlung mit Laugen erfolgt ist. Das Stroh ist nun weich und lässt sich zwischen den Fingern in Fasern zerdrücken und giebt nach der Zermahlung einen gehörigen Brei.

Die Knoten verlangen zwölfstündiges Kochen und sechsmalige Behandlung mit Lauge, sie erfordern also beinahe noch einmal so viel Arbeit als die Röhrchen.

Das auf diese Weise gewonnene Roggen-

Digitized by Google

strohpapier ist gelblich braun, hat harte, starke, pergamentähnliche Beschaffenheit und ist ohne Leim schon tintenfest, wie geleimtes Lumpenpapier. Gehörig appretirt und gepresst oder gewalzt kann es als gelbes Schreibpapier benutzt werden.

Der Weizenstrohstoff ist weicher; der Gerstenstrohstoff ist letzterem sehr ähnlich, aber noch etwas weicher; das Haferstroh ergiebt den zartesten Stoff, braucht auch nur 3 Stunden in Wasser gekocht, dann in Halbzeug verwandelt und dieses nur einmal in einer Lauge aus 2 kg Potasche und 50 kg Kalk auf 100 kg Stroh gekocht zu werden, um sich leicht in eine zarte Papiermasse umwandeln zu lassen.

Als Mittel zum Bleichen des Strohstoffes giebt Piette Potasche und Soda, Schwefelsäure, Salzsäure, schweflige Säure und Chlor an. Er sagt:

Das gekochte, zu Halbzeug verwandelte und gelaugte Stroh kommt 24 Stunden in eine Natronlauge (5 kg Soda auf 100 kg Stroh), wird ausgewaschen und einem schwefelsauren Bade (3 kg Säure auf 100 kg Stroh) ausgesetzt. Die zwei Bäder werden noch einmal wiederholt und jeweils tüchtig ausgewaschen. Ein 24stündiges Chlorbad mit Umrühren nach je 6 Stunden (8 kg Chlorkalk auf 100 kg Stroh) macht den Strohstoff gewöhnlich weiss, andernfalls müssen die Operationen wiederholt werden.

Auch das Bleichen des Strohstoffes durch gasförmiges Chlor, in schwefliger Säure, mit Chlorkalk und Schwefelsäure oder Salzsäure beschreibt Piette 1838 in umständlicher Weise.

Seine uns hinterlassenen Muster sind teilweise tadellos rein und sämtlich vorzüglich erhalten! Er rät aber zum Schlusse vom Bleichen überhaupt ab, da der ungebleichte Strohstoff schon eine angenehme helle Farbe besitze, so dass man ihn in ungefärbtem Zustande mit seinem natürlichen Leim sowohl für Schreib- als Druckpapier vorteilhaft verwenden könne. Die Papierfabrikanten Anton Estler-Wien und L. Piette-Dillingen (neben ihnen aber auch noch einige andere) haben also schon um 1830 gute gelbe und weisse Strohpapiere erzeugt. L. Piette hat ausser in seinen zwei vorn erwähnten Werken bis in die 60er Jahre durch Veröffentlichung wertvoller Aufsätze in seinem „Journal des Fabricants de papier, Jahrg. 1861 und 1862" fortgewirkt und dadurch ganz wesentlich zur schnellen Entwickelung der Strohstofffabrikation beigetragen.

M. A. C. Mellier nahm 1854/5 französische und englische Patente, Stroh und ähnliche trockene Pflanzenkörper in Papierstoff umzuwandeln. Er wandte, wie später ausführlicher gesagt werden soll, Kochtemperaturen bis zu 154,5° C. (4,5 Atmosphären Ueberdruck) in geschlossenen Drehkochern mit indirekter Heizung an, auch bediente er sich einer etwa 3 pCt. kaustisches Natron enthaltenden Lauge (in einer Menge, dass etwa 16 kg kaustisches Natron auf 100 kg Stroh kamen), wusch die Masse mit warmem, dann mit kaltem Wasser und endlich in einem (mit 2 pCt. des Strohgewichtes englischer Schwefelsäure) angesäuerten Wasserbade und bleichte mit Chlorkalklösung.

Dieses Verfahren war für Jahrzehnte die Grundlage aller anderen, auch teilweise patentirten Verfahren. So führte Hector J. Lahouse sein ähnliches Verfahren unter Hinzufügung eines Raffineurs in den 70er Jahren in Deutschland ein. Als Verbesserer und Einführer einzelner Maschinen, Einrichtungen und Methoden sind Thode-Dresden, Twerdy, Lespermont (Wascher), Porion (Sodawiedergewinnungs-Ofen) und August Deininger Anfang der 70er Jahre zu nennen.

Erwähnenswert ist, dass unter Diamant's Leitung schon im Jahre 1856 in der K. K. Papierfabrik Schlöglmühl bei Gloggnitz Maislischen zu Papier verarbeitet wurden. Dr. Alois Ritter Auer von Welsbach hat dann zu Anfang der 60er Jahre die Fabrikation dort wieder aufgenommen. Der österreichische Katalog der Londoner Ausstellung von 1862 war teils auf reines, teils auf mit Lumpenstoff vermischt hergestelltes Maisstrohpapier der Schlöglmühl gedruckt und die Auer'sche Ausstellung 1863 zeigte alle aus Maisstroh gewonnenen

Digitized by Google

Produkte: Mais-Spinnstoff, Maiswerg, Maisfaserzöpfe, Stränge und Schnüre, Maisfaser-Garn, Leinwand, Brot aus Lischen etc., auch Seiden-, Brief-, Konzept-, Zeichen-, Photographen-, Pergament- etc. Papiere, endlich Mais-Schiessbaumwolle und Collodium.

Auer hatte also die Verwendbarkeit des Maisstrohstoffes für alle diese Produkte gezeigt, aber die Gewinnung erwies sich als unrentabel, so dass die Maisstrohstofffabrikation nicht fortgesetzt wurde. Der Grund der Vernachlässigung des Maisstrohes zur Fabrikation liegt in dem geringen Gehalt dieses Strohes an Faser.

C Schmidt fand in Maisstroh 17 pCt. wasserlösliche, 57,03 pCt. in alkalischer Lauge lösliche Teile, ferner 1,74 pCt. Harz, Wachs und Chlorophyll und nur 24,23 pCt. vegetabilische Faser.

Der Prozentsatz an letzterer ist nach C. Schmidt bei Roggenstroh 47,6, bei Weizenstroh 51,5, bei Gerstenstroh 49,65 und bei Haferstroh 46,94 pCt Es ist zu bemerken, dass von diesen Fasergehalten im praktischen Grossbetriebe nur etwa $^4/_5$ wirklich gewonnen werden können, so dass obige Ausbeuteziffer bei Maisstroh auf etwa 19—20 pCt. des trockenen Maisstrohgewichtes fällt.

In den letzten zwei Jahrzehnten identifiziren sich die Strohstoff-Herstellungen mehr und mehr mit den Holzzellstoff-Gewinnungsmethoden, besonders hat das Sulfatverfahren das Natronverfahren für Strohstofferzeugung fast ganz verdrängt, während die Uebertragung des Sulfitprozesses auf die Strohstofffabrikation bis jetzt nicht geglückt ist.

Wie Dr. Schäffer in Deutschland, M. Koop in England und viele andere früher und später vergeblich versucht hatten, das Holz in seine anatomischen Elemente (Zellen) durch chemisch wirkende Mittel zu zerlegen, so war auch L. Piette keinen Schritt weiter gekommen.

Im Teil III, Abschnitt A, Holzschliff, dieses Werkes, S. 203, ist schon angegeben, wie Holz von Piette behandelt und (nach seinem eigenen Urteil) in unbrauchbares Papier umgewandelt wurde. In uns heute naiv klingender Weise rät er allen Ernstes, Holz lieber in dünne Blättchen zu sägen oder zu hobeln, ja er fügt seiner wertvollen Mustersammlung einen sauber gehobelten Holzspan (Muster 85) bei.

Auch die in genanntem Abschnitt A, S. 125 unseres Werkes erwähnten englischen Patente von 1862 hatten wohl den Zweck der Holzaufschliessung im Auge, können aber nur als Vorläufer der Braunholzschliff-Fabrikation betrachtet werden.

Die 1853 von Charles Watt und Hugh Burgess in England, 1854 von denselben in Amerika genommenen Patente sind als die Anfänge der Holzzellstoff-Fabrikation mit praktischen Erfolgen zu betrachten. Kurz nach dieser Zeit wurde zu Royers Ford in Pennsylvanien Holzzellstoff im grossen hergestellt und Verbesserungen des Verfahrens gefunden, auf welche sich 1857 F. B. Houghton für England und 1858 Watt und Burgess für Amerika neue Patente geben liessen. Diese Verfahren beruhen auf dem Kochen von Holzspänen in Natronlauge unter hohem Druck und hoher Temperatur.

Das in Royers Ford schon seit Mitte der 50er Jahre ausgeübte Watt-Burgesssche Verfahren wurde seit 1865 auch zu Manayunk bei Philadelphia eingeführt. Beide Fabriken waren im Besitz der American Woodpaper Company.

Ohne an dieser Stelle auf diese alten Verfahren, Einrichtungen und Methoden näher eingehen zu wollen, sei doch hervorgehoben, dass nach Watt-Burgess Holzspäne in geschlossenen stehenden Kochern mit Aetznatronlauge von 12° B. während 6 Stunden auf 152° C. (entsprechend 4,2 Atm. Ueberdruck) erhitzt und der Kocherinhalt in einen eisernen Nebenapparat abgeblasen wurde. Es ist hervorzuheben, dass in Royers Ford die Erhitzung der Kocher durch gespannten Dampf in umgebenden Dampfgehäusen, in Manayunk aber durch direktes Feuer geschah. Nach Houghton wird eine nur $6^1/_2$ bis 7° B. wiegende Aetznatronlauge, aber eine einem Druck von 11—12 Atmosphären

Digitized by Google

entsprechende Temperatur von 180—190° C. angewendet. Die Kocher des letzteren wurden liegend angeordnet, enthielten Siebwägen mit den Holzspänen, die hineingefahren werden konnten und die Heizung geschah mittelst endloser Perkin'scher geschweisster Heizschlange, welche teilweise in der unteren Hälfte des Kochers hin und her geführt ausgebreitet lagen, die Kocherwand durchdrangen und teilweise (mit ihrem darin befindlichen und zirkulirenden Wasser) in einem Ofen spiralförmig gewunden angeordnet waren, so dass es möglich wurde, das Wasser auf 40—60 Atm. zu erhitzen. Die Kocher in Conemill bei Lydney in England (kamen 1866 in Betrieb), für 1500 kg Holzfüllung und 5,7 cbm Lauge, 9¾ m lang, 1,134 m Durchm., hatten 183 laufende Meter 1zöllige Perkinsrohre notwendig, um in 6—8 Stunden die Operation des Kochens zu ermöglichen. Das Heizsystem gab Veranlassung zu vielen Reparaturen und wahrscheinlich auch zu der Kocherexplosion in Conemill am 16. Juni 1873.

Der englische Ingenieur W. Lee führte diese Holzkocher mit Siebwägen unter Anwendung direkten Feuers auf die Kesselwände, also unter Beseitigung des Perkinschen Heizsystems aus, erhielt auch 1869 ein Patent auf eine verbesserte Holzhackmaschine.

James A. Lee lieferte die Einrichtungen einer Reihe von Holzzellstofffabriken in England, Schweden und Norddeutschland.

G. Sinclair erhielt 1869 das englische Patent No. 3193 auf stehende Kocher, die in etwa 50—60 mm Entfernung vom äusseren nach einem inneren durchlochten Mantel besassen und mit direktem Feuer geheizt wurden. Auch für indirekte Dampfheizung mit einem zweiten äusseren Mantel wurde ihm der Kocher patentirt. Diese Sinclairschen Kochapparate sind den Watt-Burgessschen sehr ähnlich. Sie wurden in England vielfach ausgeführt. Dem Verfasser sind sie auch von der Papierfabrik Salach bei Süssen (Württemberg) her mit direkter Dampfheizung ohne inneren oder äusseren zweiten Mantel bekannt.

Während man in Amerika bei Verwendung starker Laugen schon von Anfang an ein Hauptgewicht auf die Wiedergewinnung des Alkalis gelegt hatte, kam man in Deutschland und Skandinavien zur Einsicht der Notwendigkeit dieser Rückgewinnung auch bei Verwendung dünnerer Laugen erst, nachdem Anfang der 70er Jahre grosse Summen in der Fabrikation verloren waren. Bezüglich gründlicher Auslaugung des Stoffes, vorteilhafter Eindickung der Verbrauchslaugen und Calcinirung der Soda wurden besonders in Deutschland in dieser Zeitperiode grosse Fortschritte gemacht. Auch der Natronersatz durch calcinirte resp. durch Solvay-Soda statt durch käufliches Aetznatron kam nach Wissen des Verfassers in Deutschland zuerst auf.

H. Lowe hatte in Amerika schon 1861 das Patent genommen, braune Strohlaugen mittelst Kohlensäure zu regeneriren. 1871 nahm Tessié du Motay ein englisches Patent No. 1725, nach welchem mittelst Kohlensäure die Harzsäuren gefällt und entfernt werden sollten. Die verbleibende Lauge sollte mit Kalkhydrat kaustizirt und mit Bariumhydrat von den letzten Spuren Harzsäuren befreit werden, doch erwies sich die Fällbarkeit der Harzsäuren als unmöglich.

Wrigley, Bruce und Seitz nahmen 1870, J. A. Lee 1873 englische Patente auf Verfahren, das im Kocher eingeschlossene Holz erst luftleer zu pumpen und es dadurch zu befähigen, die Kochlauge leichter aufzunehmen.

Von einem besonderen hierdurch gewonnenen Vorteil bei der Zellstoffgewinnung hat man aber nicht gehört.

In Deutschland wurden die ersten Natronzellstofffabriken von Max Dresel in Dalbke und Behrend in Cöslin fast gleichzeitig in Betrieb gesetzt. Dresel kam mit seiner Anlage am 1. Oktober 1871 in Gang. Die guten Erfolge, die er erzielte, machten die deutschen Unternehmer willig, Mittel zur Erbauung weiterer Zellstofffabriken zu gewähren. Neben dem Engländer James A. Lee, der die Kessel, Apparate und Ma-

Digitized by Google

schinen der ersten norddeutschen Zellstofffabriken lieferte, sind noch Civilingenieur Rosenhain-Berlin und Ingenieur G. Schultz als Erbauer der ersten Natronzellstofffabriken anzuführen.

So entstanden Anfang der 70er Jahre solche Fabriken in Danzig, Alt-Damm bei Stettin, Oldesloe, Wolfswinkel bei Eberswalde, Klein-Rückerswalde und Königstein in Sachsen. Später folgten Fabriken in Schlesien, am Harz, in Bayern, Baden und Württemberg.

Sehr schwere pekuniäre Opfer verlangte die neue Industrie, bis die Schwierigkeiten an den zumeist mit direktem Feuer geheizten Kochern überwunden, die zweckmässige Holzzerkleinerung, die Laugenbereitung und die Rückgewinnung der Soda in richtige Wege geleitet waren. Die hohen Errungenschaften der deutschen chemischen Industrie kamen der ausdauernden Hingebung der ersten Fabrikanten und Fabrikleiter trefflich zu statten und die deutsche Ware war sehr bald auf dem englischen Markte gesucht und beliebt. —

In Deutschland selbst blieb der Absatz der Ware indes lange ein schleppender. Die Papierfabrikanten tadelten die geringsten Fehler, fürchteten die Schwerbleichbarkeit und wollten von den hohen, mit dem Rohlumpenpreis unverständigerweise verglichenen Preisen der Cellulose nichts wissen!

Durch die Preise des billigen Holzschliffes verwöhnt, wollten sie den viel höheren Wert des Holzzellstoffes nicht anerkennen und es bedurfte der vielfachen Aufklärung durch Flugschriften und durch die Fachpresse, bis die Vorurteile gegen den Holzzellstoff bei uns beseitigt wurden.

Bereits 1875 hatte sich ein „Verein deutscher Cellulosefabriken“ gebildet. Von demselben liegt mir eine solche Flugschrift auf Papier aus 70% Cellulose, 15% China Clay und 15% Lumpen vor. Aus derselben geht hervor, dass in Nord- und Mitteldeutschland damals folgende Zellstofffabriken für den Verkauf arbeiteten: in Alt-Damm bei Stettin „Papierstoff-Fabrik Aktien-Gesellschaft“, in Danzig „Danziger Holzfaserstoff-Fabrik, Gustav Davidsohn“, in Klein-Rückerswalde bei Buchholz (Kgr. Sachsen) „Papierstoff-Fabrik“, in Königstein (Sachsen) „Hering, Hahn & Francke, Cellulosefabrik“, in Wolfswinkel bei Neustadt-E.—W. per Berlin „Papierfabrik auf Aktien“.

In dieser Schrift wird, wie auch in den späteren ähnlichen Flugblättern seitens der „Weisspapierfabrik Aschaffenburg“, welche 1875 ebenfalls schon im Betriebe war, der Unterschied zwischen Holzschliff und chemisch bereiteter Holzmasse klar zu machen gesucht, es wird hervorgehoben, dass frühere Mängel dieses neuen Papierstoffes beseitigt seien, dass die Cellulose jetzt schön und rein geliefert werde und der Preis im Verhältnis zum wirklichen Wert für den Papiermacher ein billiger sei. Man spricht die Hoffnung aus, dass nach dem Beispiel einiger Papierfabrikanten, die Cellulose bald allgemein eingeführt und den Papiermachern ein wesentlicher Lumpenersatz werden würde

Es wird sodann auf die Eigenschaften und Verwendbarkeit der Cellulose speziell eingegangen und ein Zusatz für ordinäre Druck- und Conceptpapiere in halbgebleichtem Zustande, für feinere Druck- und Schreibpapiere ganzgebleicht, je nach Qualität bis zu 75 pCt. empfohlen, während gegen den bereits gut eingeführten Strohstoff, als fast eben so teures Surrogat, Front gemacht wird.

Aufschluss über damalige Lumpen- und Natronzellstoff-Preise giebt uns eine Calculation zwischen einem Gemisch von gebleichten Baumwoll-, Leinen-Lumpen und gebleichtem Cellulosestoff:

50 kg Stoff aus dunkelfarbigem Cattun No. 23	M. 29.60
50 „ „ „ blauen Leinen No. 17 . . .	„ 38.70
Feuerungskosten auf 100 kg Lumpenstoff . .	„ 4.40
Kosten für 100 kg Lumpenstoff	M. 72.70

Digitized by Google

100 kg Cellulose ungebleicht loco Fabrik . .	M.	49.— !!!
Lohn für Bleichen	„	2.—
Bleichmaterial, erst Gas- dann Chlorkalkbleiche	„	7.—
10% Stoffverlust	„	5.—
Kosten für 100 kg Cellulose	M.	63.—

Bei Verwendung von Chlorkalk zur Cellulosebleiche allein würde sich der Bleichmaterialposten um 2 M. p. 100 kg höher stellen.

Es wird ganz mit Recht auf die Unsicherheit der Lumpenstoffpreise hingewiesen und für viele Geschäfte empfohlen, die Lumpenverarbeitung aufzugeben.

Endlich wird über die Verarbeitung der Cellulose gesagt, dass ein eigentliches Mahlen nicht stattzufinden habe, sondern nur ein etwa 1½stündiges Schaben oder Kratzen der Holländerwalze, um einen vollkommen gleichmässigen, schönen, feinen Ganzstoff zu erzielen.

Dicke broncene Holländerwalzen- und Grundwerksschienen werden als sehr geeignet hingestellt. Ferner empfiehlt man bei Verarbeitung mit Holzschliff zu Zeitungspapier und mit Stroh- und Lumpenstoffen zu besseren Papieren auf der Papiermaschine stärkere Verdünnung und eine Siebsteigung von 30—45 mm. Stärkeres Kleben auf den Nasspressen beseitigt man durch Ueberschuss von Alaun.

Das Papier mit Cellulose werde härter und mindestens ebenso rein, als solches aus Lumpen.

Auf 100 kg Cellulose werden in der Flugschrift 18 kg (33 %) Chlorkalk zu Zeitungsdruck, 16 + 8 = 24 kg Chlorkalk für Mittelpapiere, 16 + 8 + 8 = 32 kg Chlorkalk für Feinpapiere zum entsprechenden Bleichen gerechnet.

Ob 1—2 % Schwefelsäurezusatz für das Bleichen vorteilhaft ist, ergiebt sich aus der Praxis.

Wendet man zuerst Gasbleiche an, so hat man auf 100 kg Stoff 60 kg Salzsäure und eine entsprechende Menge Braunstein zu rechnen und für vollkommene Weisse eine Nachbleiche mit 6—8 kg Chlorkalk durchzuführen.

Jeder erfahrene Papiermacher der heutigen Zeit wird erkennen, was alles zu Anfang der Zellstoffindustrie an Erkenntnis mangelte. Dass die ersten Fabrikate jener Zeit lange nicht das erfüllten, was man erhoffte und versprach, beweist am deutlichsten die Beschaffenheit des Papieres dieser Druckschrift, welches einen brüchigen Charakter schon nach 25 Jahren angenommen hat.

Gerade bezüglich grösserer Schonung der Cellulose der Holzzellen bei gründlichster Befreiung von den Inkrusten erregte das 1872 dem deutschen Chemiker Albert Ungerer patentirte Verfahren die grössten Hoffnungen.

Er liess das in einer Reihe von Kochern befindliche Holz erst von schon benutzter brauner, dann allmählig mit immer reiner werdenden schon benutzten, schliesslich mit ganz reiner, frischer Aetznatronlauge durchströmen. Aus einem Laugenkessel wurde die für Fertigwerden je einer Kochung nötige Menge frischer Lauge in den dem Fertigsein nächsten Kocher gedrückt.

Die Laugen der mit Rohrleitungen entsprechend verbundenen Kocher wurden hierbei je von einem zum folgenden Kocher verdrängt. Aus dem letzten soeben erst mit Holz gefüllten Kocher wurde schliesslich ein dem eingelassenen ähnliches Mass erschöpfter brauner Lauge abgelassen und nach den Regenerationseinrichtungen geleitet.

Ungerer erzielte auf diese Weise mit verhältnismässig wenig Natronaufwendung und geringem Druck einen vorzüglichen, hellen, leicht bleichbaren Stoff, verbrauchte also verhältnismässig wenig Natron. Die Komplizirtheit des Apparates und dessen schwierige Führung verhinderten indes die allgemeine Einführung seines sonst so vorzüglichen Verfahrens. Nur wenige Fabriken kamen nach Ungerers Verfahren in Betrieb, von welchen, soviel dem Verfasser bekannt

Digitized by Google

ist, nur noch eine in Oesterreich und eine in Deutschland arbeiten.

Die erste Cellulosefabrik nach Ungerers Verfahren und gleichzeitig die erste Cellulosefabrik in Oesterreich überhaupt wurde bald nach 1872 für die Fürstin Lichtenstein bei Eisenerz gebaut; nach kurzem Betriebe brannte dieselbe ab und wurde 1878 in Stuppach bei Gloggnitz neu aufgeführt; sie ging später in den Besitz der K. K. priv. Papierfabrik Schlöglmühl über, welche Besitzerin dieselbe noch betreibt.

1878 hatte Verfasser Gelegenheit, die im Jahre 1875 in Sinsleben bei Ermsleben am Harz von Herrn R. Keferstein erbaute Cellulosefabrik nach Ungerers Verfahren kennen zu lernen und sich über dasselbe gutachtlich günstig zu äussern. Freilich war damals leider ein Tag- u. Nachtbetrieb hier nicht durchführbar. Der kontinuirliche Betrieb ist aber gerade für das Ungerer'sche Verfahren eine Hauptbedingung. Nach Güntter-Staib's neuestem Adressbuch 1899/1900 ist diese Fabrik heute noch im Betriebe.

In der zweiten Hälfte der 70er Jahre begann der Austausch der Meinungen und eine offene höchst förderliche Aussprache der ersten Cellulosetechniker Deutschlands über gemachte Erfahrungen und Beobachtungen; dadurch kam man leichter über die Schwierigkeiten hinweg, welche der Einführung neuer Industrieen sich stets entgegenzustellen pflegen. Die Natronzellstofffabrikation war Ende der 70er Jahre bereits für viele Anlagen Deutschlands höchst gewinnbringend geworden, der Holzzellstoff hatte sich regelmässige Abnehmer gewonnen. Die Fabrikation stand bezüglich der Durchführung der mechanischen Operationen und chemischen Prozesse auf einer hohen Stufe der Vollkommenheit.

Bezüglich der Rentabilität der nach dem Natronverfahren arbeitenden Anlagen trat aber mit Anfang der 80er Jahre durch die Konkurrenz seitens der Sulfit-Zellstofffabriken (s. unten) eine ungünstige Aenderung ein. Längst hatten die Cellulosetechniker erkannt, dass die Ausbeute an Stoff bei dem Natronverfahren eine verhältnismässig geringe, dass das resultirende Produkt zu stark angegriffen, daher weich und trotzdem schwer bleichbar sei, nur das Ungerer'sche Verfahren leistete in diesen Beziehungen Besseres. Man hatte daher das Augenmerk auf andere chemische Mittel zur Auflösung der Inkrusten geworfen.

Schon 1877/78 hatten Professor Dr. R. Weber und Verfasser bei ihren Laugenuntersuchungen der Cellulosefabrik Aschaffenburg gefunden, dass der Schwefelalkaligehalt der Laugen das Resultat der Kochung günstig beeinflusse, aber die Sache wurde damals nicht weiter verfolgt.

1882 nahm Direktor Helbig des Oesterreichischen Vereins für chemische und metallurgische Produktion in Aussig (Böhmen) das D. R. P. No. 25485 auf die Darstellung von Zellstoff aus Holz, Stroh u.s.w. durch Kochen mit Schwefelnatriumlösung.

„Holz, Stroh etc. werden mit so viel wässeriger Lösung von Schwefelnatrium von etwa 10 ° B. Stärke, dass auf 100 kg Holz ca. 30 kg reines Schwefelnatrium kommen, unter einem Druck von 5 bis 10 Atmosph. 10 bezw. 6 Stunden lang gekocht

Das Schwefelnatrium bildet mit den Inkrusten eine lösliche tiefbraune Verbindung.

Nach Abkühlen wird die braune Lauge abgelassen und die Holzmasse mit nötigem Wasser in Stampfen oder Holländern zerfasert, ferner mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure und endlich wieder mit Wasser so lange ausgewaschen, bis alles Lösliche entfernt ist.

Der Zellstoff hat eine graue Farbe und kann mit Chlorkalklösung oder Chlorgas weiss gebleicht werden."

Das Verfahren ist in der ersten Hälfte der 80er Jahre vom Chemiker G. Sarres in Klein-Rückerswalde in Sachsen praktisch versucht worden. Nach Herrn Sarres freundlicher Mitteilung erzielte man damit grosse Vorteile bezüglich Menge und Güte der Faser, sowie deren Bleichbarkeit gegenüber dem Natronverfahren. Die Papierfabrikanten, welche den Schwefelnatriumstoff verarbeitet hatten, konnten ihn nicht

Digitized by Google

genug loben und verlangten später, man möchte ihnen nur von diesem Stoffe schicken. —

Bei dem Natronverfahren greift das überschüssige Aetznatron unter dem hohen Druck und entsprechender Temperatur 10 Atm. ∾ 185° C. auch die Faser an und giebt dadurch geringe Ausbeute. Anders beim Schwefelnatriumverfahren, die Faser wird gelinder behandelt und das Schwefelnatrium greift die Cellulose selber weniger an, so dass die Ausbeute wesentlich (etwa 10—15 pCt.) steigt und die Faser fester und leichter bleichbar ausfällt.

Beim Kochen des Holzes mit Schwefelnatrium (Na_2S) geht der grösste Teil (etwa 60 pCt.) desselben in Sulfat Na_2SO_4 über, der übrige Teil (40 pCt.) bleibt unzersetzt in der Flüssigkeit.

Zum Regeneriren der Salze aus der Lauge benützt man die gewöhnlichen horizontalen Flammöfen, fügt auf dem Schmelzherde kohlensauren Kalk ($CaCO_3$) zu und erhält dann Rohsoda aus dem Sulfat

$$Na_2SO_4 + CaCO_3 + C_2 = Na_2CO_3 + CaS + 2CO_2.$$

Wird nun die Auflösung der erhaltenen Schmelze warm unter einem Druck von 2 Atm. in geschlossenen Behältern vorgenommen, so findet eine neue Umsetzung statt:

$$Na_2CO_3 + CaS = Na_2S + CaCO_3.$$

Die neue Na_2S-Lösung wird abgeklärt und zu weiteren Kochungen benutzt, der ausgefällte Kalkschlamm ($CaCO_3$) dient nach dem Abwässern wieder aufs neue zum Verschmelzen der gebrauchten Kocherlauge; eine Anhäufung von Rückständen bei der Fabrikation ist also vermieden, da der Kalk nur einen Kreislauf in der Fabrikation macht, solange er nicht mit Unreinigkeiten übersättigt ist, was gewöhnlich erst in einigen Monaten eintritt. Die Verluste an Na_2S werden nicht durch käufliches Na_2S, sondern durch das billige Rohsulfat (Na_2SO_4) ersetzt.

Man sieht also, das Schwefelnatriumverfahren bietet die Vorteile der Stoffvermehrung und Verbesserung, man hat wenig Kalkrückstände und man ersetzt die Chemikalienverluste durch billige Materialien

Die Salzwiedergewinnung aus den Ablaugen bringt aber grosse Uebelstände mit sich, es entstehen hierbei übelriechende Gase, wie Mercaptane, Schwefelalküle in reichem Masse; man konnte damals in Klein-Rückerswalde nicht Herr derselben werden und aus diesem Grunde musste das Schwefelnatriumverfahren mit seinen grossen Vorteilen wieder aufgegeben werden. —

In Hofmann's Handbuch II. Aufl. der 1890er Jahre S. 1169 ist übrigens die schon in seiner 1875er Auflage erwähnte Thatsache wiederholt, dass bereits in den 60er Jahren in Amerika das Kochen des Strohes mit Schwefelnatrium zu besseren Resultaten geführt hatte, als das Kochen mit Aetznatron, dass man aber (s. Hofmann S. 1172 u. 1173) wegen Bildung der übelriechenden Gase, wie Schwefelwasserstoff etc. das Schwefelnatriumverfahren auch dort hat wieder aufgeben müssen. —

Zu Anfang der 80er Jahre arbeitete der Ingenieur C. F. Dahl in Danzig ein Verfahren aus, nach welchem der Verlust der Natronsalze durch das billige Sulfat Na_2SO_4 (Abfallprodukt der Chlorkalkfabrikation) ersetzt wurde. Dahl's Verfahren fand bald in den meisten Strohstofffabriken und in allen bestehenden Natron-Holzzellstofffabriken Deutschlands Eingang. Dieses 1884 in Oesterreich und in anderen Ländern patentirte Verfahren bedurfte derselben Apparate und Einrichtungen, wie die ältere Natronzellstofffabrikation, welcher Umstand dessen Einführung ausserordentlich erleichterte.

Die Kochlauge Dahl's enthält neben Aetznatron (Na_2O) und kohlensaurem Natron (Na_2CO_3) auch grössere Mengen Schwefelnatrium (Na_2S), unterschwefligsaures Natron ($Na_2S_2O_3$) und natürlich auch unzersetztes schwefelsaures Natron (Na_2SO_4). Dahl erhielt aus dem Holz nach seinem Verfahren mehr, festeren und leichter bleichbaren Stoff, so dass das alte Aetznatronverfahren

Digitized by Google

dem Dahl'schen sog. Sulfat-Verfahren, wie schon erwähnt, fast überall weichen musste.

Die Entwickelung der gleichfalls hierbei in der Salzwiedergewinnungsanlage auftretenden Gerüche ist geringer als beim puren Schwefelnatriumverfahren, so dass bei sachgemässer und gut geregelter Leitung der chemischen Prozesse im Ofen arge Belästigungen der Umwohner vermieden werden können.

War durch Dahl somit eine wesentliche Verbesserung und Verbilligung der Stroh- und Holzzellstoffherstellung durch Sulfatzusatz (statt Carbonat) glücklich erreicht, so wurde in den 80er und 90er Jahren weiter eifrig an der Verbesserung der Ablaugen-Verarbeitung geschafft. Besonders kam es darauf an, alle Salze zurückzugewinnen und den Kohlenverbrauch hierbei herabzumindern. Neben den Flammöfen ging man dazu über, zunächst die verbrauchten Laugen in geschlossenen Kesseln bis zu gewisser Konsistenz einzudampfen und den entwickelten Dampf dieser Kessel liess man in Dampfmaschinen mechanische Arbeit verrichten, oder man benutzte ihn zu Heizzwecken. Sodann führte man die Mehrfachverdampfer ein, die hintereinander arbeiten und wobei man unter Benutzung von durch Luftpumpen erzeugter Luftleere eine Dampfmenge mehrfach wiederverwendet, so dass die Wärme eines kg Dampf 2mal, 3mal, 4mal u. s. f. zum Verdampfen benutzt wird.

Ferner hat man hinter die Sodaöfen Dampfkessel, Vorwärmer u. s. f. gesetzt, womit der Brennwert der Lauge sehr weit ausgenutzt wird.

Solche modern ausgerüsteten Anlagen brauchen zur Aufarbeitung der Ablaugen nur noch wenig Kohlen, der Brennwert der Laugen an und für sich genügt beinahe allein, um die Salze daraus wieder zu gewinnen.

Die Geruchsbelästigungen der Ofenarbeit brachten neuerdings Herrn Direktor Schacht, Coswig i. S., dazu, die Dicklaugen der Vacuum-Verdampfstation in besonders von ihm konstruirten Körpern bis zur Pechform abzutreiben, die dabei entstehenden Destillate geruchlos zu machen und gleichzeitig damit den Trockenofen (Eindampfofen) der Regenerirungsanlage gänzlich zu beseitigen. Der hierdurch ermöglichte intensive Betrieb der Schmelzherde hat selbst beim Sulfatverfahren die Klagen der Nachbarschaft völlig verstummen lassen, wie das auch die betreffenden Behörden bestätigt haben.

Durch die aufgeführten Verbilligungen und Verbesserungen und durch sonstigen sparsamen und rationellen Grossbetrieb ist es zur Zeit noch möglich, mit Hilfe des Sulfatverfahrens die bestehenden (einige 30) Strohstofffabriken und einige wenige Holzzellstofffabriken in Deutschland bei sehr niederen Verkaufspreisen des Stoffes unter Erzielung bescheidener Gewinne in Betrieb zu halten.

Säureverfahren.

Nachdem Professor Payen (geb. 1795, gest. 1871 zu Paris) schon 1840 die Entdeckung gemacht hatte, dass Salpetersäure das Lignin des Holzes auflöse und Cellulose abgeschieden werde, hat es an Versuchen im kleinen und grossen nicht gefehlt, starke Säuren zur Zellstoffgewinnung zu benutzen.

Schon 1852 nahmen Coupier & Mellier das engl. Patent 13979 auf ein Verfahren der Darstellung von Papierstoff aus Holz, welches auf der Anwendung von Salpetersäure beruhte.

1854 hatte Arnouli vorgeschlagen, Holz mit Schwefelsäure zu behandeln, es dadurch teilweise in Traubenzucker überzuführen, die Schwefelsäure durch Sättigung mit Kalk zu entfernen und Spiritus aus dem Zucker zu gewinnen; als Nebenprodukt bleibt faserige Cellulose zurück.

1862 empfahlen wieder C. H. Barne und C. M. J. Blondel in Nantes die Salpetersäure zur Zerstörung der Intercellularsubstanz des Holzes, aber die verlangte weitgehende und gleichmässige Zerkleinerung des Holzes, die Schwierigkeit, dauerhafte grosse Gefässe zu erstellen und die ungesunde Entwickelung saurer Dämpfe boten unübersteigbare Hindernisse.

Digitized by Google

Von Bachet und Machard wurde in Grenoble (Frankreich) und in Bex (Schweiz) 1864 auch Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) zur Zellstoffgewinnung empfohlen, aber das Verfahren erwies sich bei eingehender Prüfung durch Payen bezüglich des Kostenpunktes unbrauchbar.

1865 versuchte eine Genfer Gesellschaft das schon von Arnouli vorgeschlagene Verfahren im grossen. Wegen der vielen sich bietenden Schwierigkeiten musste sie indes die Gewinnung von Spiritus und Cellulose wieder aufgeben.

1865 nahmen Orioli, Fredet & Matussière ein Patent der Herstellung von Cellulose mit Königswasser. Das Verfahren wurde eine Zeit lang in Pontcharra bei Grenoble im grossen ausgeführt; man erhielt einen vorzüglichen Papierstoff. Man musste aber, weil keine passenden Gefässe zu beschaffen waren und die Arbeit höchst ungesund war, das Verfahren wieder aufgeben.

Das Salpetersäure-Verfahren ist noch 1872 in Marschendorf a. d. Aupa in Böhmen kurze Zeit versucht worden, eine gleiche Unternehmung bei Ulmerfeld in Niederösterreich kam nicht zur Vollendung, sie bildete aber die Grundlage für die grossartigen Anlagen der Firma Ellissen, Roeder & Co.

Das Nichtbewähren der Säureverfahren erklärt sich aus der langen Zeit der Einwirkung der Säuren auf die vegetabilischen Stoffe, die zudem nur unvollkommen aufgeschlossen werden und ein Auswaschen mit Alkali und ein Bleichen mit Chlor verlangen. Die Säuren gehen ferner auch vollständig verloren. Die Beschaffung der Gefässe hat endlich grosse Schwierigkeiten und die Gesundheit der Arbeiter ist gefährdet.

Es ist daher natürlich, dass man sich nach Kennenlernen dieser Schwierigkeiten den vorbesprochenen Alkaliverfahren zuwandte.

Andere vorgeschlagene Verfahren.

1868 nahm A. Matthiessen das englische Patent No. 3758, welches die Fäulnis oder den Wasserröstprozess zu Hilfe nimmt.

Die Wasserröste und eine nachfolgende Behandlung des Holzes mit verdünnter Natronlauge erzeugt nach Hugo Müller thatsächlich einen Papierstoff von sehr guter Beschaffenheit, aber das Gelingen setzt voraus, dass die Holzkörper eine möglichst grosse Oberfläche bieten, sie müssen also mit nicht geringer mechanischer Arbeit in Hobelspäne verwandelt werden und die Voluminösität dieser Späne setzt sehr grosse Behälter voraus. Die Vollendung des Röstprozesses ist zudem sehr unsicher und auch langwierig, so dass eine geregelte Fabrikation nicht denkbar ist.

Endlich erwähnt Hugo Müller noch eines W. Adamson 1871 in Amerika patentirten Verfahrens, welches darin besteht, das zerkleinerte Holz durch Extraction mit leicht flüssigen Kohlenwasserstoffen aufzubereiten. Er sagt, man sehe nicht ein, wie dieses Verfahren seinen hier vorliegenden Zweck erreichen solle, denn weder die Intercellular- noch inkrustirenden Substanzen werden von den Kohlenwasserstoffen afficirt.

Das Sulfitverfahren.

Schon in den 30er Jahren (vergl. vorn S. 3 u. 4) schlägt L. Piette die schwellige Säure als Bleichmittel für Strohstoff vor. Nach C. Hofmann's Handbuch der Papierfabrikation S. 1418 (II. Auflage) erhielt der Engländer Peter Claussen am 3. Juni 1851 ein amerikanisches Patent, wonach Stroh mit Alkali getränkt und dann der Einwirkung gasiger schwefliger Säure, oder dem Gase, welches bei langsamer Verbrennung von Schwefel entsteht, ausgesetzt wird. Es ist nicht bekannt geworden, ob dieses oder ähnliche Versuche jemals im grossen Massstabe probirt und zu irgend welchen Resultaten geführt haben.

Die Erfindung der Sulfit-Holzzellstoff-Herstellung mit praktischen Erfolgen ist von dem Amerikaner B. C. Tilghman gemacht und durch kostspielige Versuche von den Brüdern Tilghman im grossen durchgeführt worden.

Digitized by Google

Der Erfinder äussert sich selbst in der Jubiläumsschrift des Paper Trade Journal vom 16. Oktober 1897 wie folgt:

„In Paris machte ich im Jahre 1857 einige Untersuchungen an Fetten mit schwefliger Säure in Holzfässern. An den Spunden dieser Fässer, welche aus weichem Holze gemacht und von der Flüssigkeit benetzt waren, beobachtete ich, dass dieselben weich und faserig wurden. Als ich im Jahre 1865 öfters die Werke der Firma W. W. Harding & Söhne in Manayunk bei Philadelphia besuchte, besann ich mich auf die Pariser Beobachtung.

Einige Experimente, Holz in einer Lösung von schwefliger Säure unter hoher Temperatur und Druck zu kochen, ergaben eine Lösung des Holzes in Faserstoff, der aber rot und schwer bleichbar war. Untersuchungen zeigten, dass sich die schweflige Säure teilweise in Schwefelsäure verwandelt hatte, und es schien, als ob letztere die Nebenwirkung des Rotwerdens hervorgebracht hätte.

Die Idee, dass die Anwesenheit von Kalk in der Lösung die direkte Einwirkung der Schwefelsäure auf den Stoff verhindern müsse, indem zur Bildung von Gyps Veranlassung sei, bestätigte sich, es wurde Stoff erlangt, welcher von Kennern als passend zur Papierfabrikation gefunden wurde.

Mein Bruder und ich arbeiteten mit einem ausgebleiten Apparat, 15,2 m lang, 0,912 m Durchm., der auf Rollen ging und mit einer inneren Bleispirale, die bis 4¼ Atm. Druck geheizt wurde, ausgestattet war. Holz und Lösung folgten einem Gegenstromprinzip.

Wir konnten indes der Undichtheiten und Lecke des Apparates nicht Herr werden und nach Verlust von 2 Jahren Arbeit und 20,000 Dollars gaben wir die Versuche auf."

Urkundlich Zeugnis für diese Tilghman'sche Erfindung geben die englischen Patente No. 2924 und 385 vom 9. Nov. 1866 und 11. Febr. 1867, welche von William Edward Newton für Benjamin Chew Tilghman aus Philadelphia genommen wurden.

In der englischen Fachzeitung „The Engineer" finden sich mehrere Hinweise Newton's auf die Tilghman'sche Erfindung, so dass sich jeder Interessent die Patentschriften beschaffen und deren Inhalt studiren konnte. Es sei hier angeführt:

Aus „The Engineer", November 1866, Seite 429, Vol. 22:

Patent No. 2924. William Edward Newton, Chancery-lane, London, „Verbesserungen in der Behandlung vegetabilischer Substanzen, hauptsächlich anwendbar bei der Herstellung von Papierstoff und Fasern" Eine Mitteilung von Benjamin Chew Tilghman, Philadelphia, Pennsylvanien, Vereinigte Staaten, 9. November 1866.

Aus „The Engineer", 8. März 1867, Seite 218, Vol. 23:

Patent No. 385. William Edward Newton, Chancery-lane, London, „Verbesserungen in der Behandlung vegetabilischer Substanzen, hauptsächlich anwendbar bei der Herstellung von Papierstoff und Fasern". Eine Mitteilung von Benjamin Chew Tilghman, Philadelphia, Vereinigte Staaten, 11. Febr. 1867.

Aus „The Engineer", 13. Sept. 1867, Seite 243, Vol. 24:

Auszüge aus Patentschriften. Klasse 8. 385. W. E. Newton, Chancery-lane, London, „Behandlung vegetabilischer Substanzen". Eine Mitteilung — datirt den 11. Februar 1867.

Die Patentinhaber beanspruchen die Behandlung vegetabilischer Substanzen, die Fasern enthalten, mit einer Lösung schwefliger Säure in Wasser, entweder mit oder ohne Beigabe schwefligsaurer Salze, erhitzt unter einem Druck, der den der Atmosphäre nicht übersteigt, bis zu einer Temperatur, die genügt, um die zwischen den Zellen liegenden oder inkrustirten Teile derartiger vegetabilischer Substanzen zu lösen, so dass der ungelöste Teil in einem faserigen Zustande verbleibt, der zur Herstellung von Fasern zum Spinnen oder zu Papierstoff

Digitized by Google

verwendbar ist, oder zu anderen Zwecken, entsprechend der Natur des verwendeten Materials. Sie beanspruchen auch den Gebrauch und die Anwendung von schwefligsauren Salzen oder anderen Salzen von gleichen chemischen Eigenschaften, wie oben beschrieben, in Verbindung mit einer Lösung schwefliger Säure in Wasser, als ein Agens bei der Behandlung vegetabilischer Substanzen, welche Fasern enthalten, wenn damit, bei einem Druck, der den der Atmosphäre nicht übersteigt, bis zu einer Temperatur erhitzt, die genügend ist, um eine solche Säurelösung in den Stand zu setzen, den zwischen den Zellen liegenden oder verbundenen Teil solcher vegetabilischen Substanzen zu lösen.

Es ist später versucht worden, in Zweifel zu ziehen, ob in den Tilghmanschen englischen Patenten klar ausgesprochen sei, dass Tilghman sog. doppeltschwefligsauren Kalk für Herstellung der Cellulose wirklich vorgesehen habe; ein solcher Zweifel wird vollständig gehoben, wenn wir im englischen Patent No. 2924 v. 9. Nov. 1866 lesen:

Die Zufügung von schwefligsaurem oder doppelt schwefligsaurem Kalk oder einer anderen geeigneten Basis zu der Lösung der schwefligen Säure ist vorteilhaft, sie giebt dem faserigen Produkt eine hellere Farbe und erleichtert die Bleiche.

In einer Lösung schwefliger Säure von 1,025 bis 1,035 sp. G. bei 15,5 ° C. löst man so viel schwefligsauren Kalk, dass das sp. Gewicht auf 1,07 bis 1,08 steigt, tränkt das Holz in zunächst geöffnetem Kocher, so dass es vollständig mit Flüssigkeit bedeckt ist, schliesst den Kocher und erhitzt mittelst Dampfmantels durch einströmenden Dampf bis der Kocherinhalt eine Temperatur von etwa 127 ° C. angenommen hat, auf welcher er 6—8 Stunden belassen wird.

Die teilweise Wiedergewinnung der schwefligen Säure giebt Tilghman in diesem Patent wie folgt an:

Das Gas (natürlich das, welches nach den 6—8 Stunden Kochzeit aus dem Kocher abgestossen werden kann) wird durch ein Rohr in einen geeigneten Kondensator geleitet, wo es von kaltem Wasser absorbirt wird, so dass es für eine zweite Holzfüllung wieder verwendet werden kann.

Ueber eine schwache organische Säure und Gummi in den Ablaugen der Kocher steht in demselben Patent:

Nachdem die schweflige Säure abgetrieben oder niedergeschlagen ist, kann der flüssige Extrakt, welcher in löslicher Form die Produkte der salzigen oder Intercellular- oder verkittenden Bestandteile der Pflanzen enthält, in verschiedener Weise in den Gewerben benutzt, oder als Dünger verwendet werden. Er enthält eine schwache organische Säure, etwas der Ulminsäure ähnelnd und hat, wenn eingekocht, einige Eigenschaften des Gummis.

Das englische Patent No. 385 v. 11. Febr. 1867 des Tilghman, welches Newton nach seinen oben S. 13 u. 14 in freier Uebersetzung gegebenen Anzeigen in „The Engineer" 1866/67 das Wichtigste zu sein schien, bezweckt die Gewinnung von spinnbaren Fasern aus pflanzlichen Substanzen durch Behandlung derselben mit einer Lösung von schwefliger Säure in Wasser mit oder ohne Zusatz von Sulfit, das unter einem den Atmosphärendruck nicht übersteigenden Druck zu einer Temperatur erhitzt wird, welche genügt, um die Lösung der Intercellular- oder inkrustirenden Substanzen der pflanzlichen Stoffe so aufzulösen, dass der nicht gelöste Teil in einem faserigen Zustande hinterlassen wird, in welchem er zum Verspinnen oder zu Papiermasse etc. je nach der Natur des verwendeten Materials benützbar ist.

Für Papiermasse aus Holz wird auch in dieser Schrift engl. Patent No. 385 die Anwendung stärkerer Lösungen, das Kochen in geschlossenen Gefässen unter Druck und bei Temperaturen über 100 ° C. empfohlen, was Newton seltsamerweise in

Digitized by Google

den oben abgedruckten Anzeigen in „The Engineer“ nicht erwähnt.

Als der Lösung der schwefligen Säure hinzuzufügende Basen werden also Kalk, Magnesia, Soda (Natron) und andere von Tilghman ausdrücklich genannt.

Nach C. Hofmann's Handbuch S. 1418/19 II. Auflage hat ein Herr Martin Schindler aus Zürich in Philadelphia 1884 die Bekanntschaft des Herrn Richard A. Tilghman (Bruder des Erfinders C. B. Tilghman) gemacht und Näheres über die 1866 bis 1869 gemachten Laboratoriums- u. Fabrikationsversuche in Manayunk erfahren.

Das Holz von Rottanne (spruce), Schierling (hemlock), Pappel (poplar), Weide (willow) etc. wurde in ¹/₂" lange Stücke zerhackt.

Die schweflige Säure wurde in einem Ofen System Harrison Blair, von Kearsley in Lancashire gebaut, entwickelt. In diesem soll die Sublimation durch R. A. Tilghman's besondere Einrichtungen vollständig vermieden sein. Von dem Ofen wurde das Gas mittelst 152 mm weiter Rohre in Kühlgefässe und dann von unten in einen Turm von 1525 mm Durchm. geleitet, in welchem von oben Wasser herabträufelte.

Schwefligsaurer Kalk wurde aus Kalkrückständen d. Manayunk-Natron-Cellulosefabrik durch Einleiten von schwefliger Säure am Boden einer Kufe, welche die mit Wasser aufgerührten Rückstände enthielt, gewonnen.

Der Kocher war 15250 mm lang, 915 mm Durchm., liegend auf Rollen drehbar und innen mit 6 mm dicken Bleiplatten ausgekleidet. Eine innere komplizirte Einrichtung bewirkte selbstthätig die Füllung, den Transport des Holzes im Innern und die Entleerung. Die Bleiauskleidung und letztere Einrichtungen gaben viel zu schaffen. Es wurde zwar eine noch viel stärkere Blei-Antimon-Auskleidung ausgeführt, aber die Schwierigkeiten des inneren Mechanismus und die Reparaturen nahmen kein Ende. Man entschloss sich, einen einfachen mit Blei ausgefütterten Kugelkocher zu bauen, aber die Preise der Soda waren um diese Zeit plötzlich so gefallen, dass die Brüder Tilghman auf den Wettbewerb mit dem Natronstoff verzichteten und ihre Arbeitskraft anderen Erfindungen zuwandten.

Damit war vor der Hand eine bezüglich des im grossen wirklich schon erzielten Holzzellstoffes vorzügliche, in den Grundzügen fertig vorliegende neue Methode der Zellstoffgewinnung von den Erfindern selbst vollständig aufgegeben und nur die Tilghman'schen Patentschriften, sowie wenige Veröffentlichungen blieben als urkundliche Zeugen dessen, was Tilghman erdacht, erkannt und gethan hatte.

Es folgte die vorn gesagte Entwickelung und Ausbreitung der auch über Skandinavien und Deutschland sich erstreckenden Natronzellstoff-Industrie in den 70er Jahren.

Das von Tilghman durchgeführte Sulfitverfahren war indes berufen, zu einer hohen Bedeutung zu gelangen.

Es ist an dieser Stelle nicht zu untersuchen, ob die nachfolgenden Benutzer der Bisulfitlösungen zum Aufschliessen des Holzes in Zellstoff Kenntnis der Tilghman'schen Patente und der Erfolge desselben in Fabrikationsversuchen hatten. Dem Verfasser genügt es, oben, besonders durch Aufführung einiger Stellen der englischen Patente nachgewiesen zu haben, dass bezüglich des chemischen Aufschlusses von Holzspänen mittelst Bisulfit des Kalkes, der Magnesia etc. C. B. Tilghman der Erste war, und dass er das für den Grossbetrieb schon entwickelte Verfahren, so viel man erkennen kann, aufgab, weil seine pekuniären Mittel erschöpft waren und die Natronzellstoff-Fabrikation um dieselbe Zeit in ein günstiges Stadium getreten war.

Die Priorität, Sulfitzellstoff in dauerndem, geordnetem Fabrikbetriebe hergestellt zu haben, gebührt unzweifelhaft Carl Daniel Ekman.

Dem Wirken dieses um die Sulfitzellstofffabrikation des Auslandes hochverdienten Mannes, welcher auch von dem ersten Sulfitstoff, welcher in Europa fabrikmässig hergestellt wurde, zuerst in grösseren Mengen auf den deutschen Markt brachte, seien folgende Zeilen gewidmet.

Digitized by Google

*) Herr C. D. Ekman, 1845 in Kalmar (Südschweden) geboren, absolvirte 1868 die Stockholmer technische Hochschule als Chemiker-Ingenieur; er hatte seine chemischen Studien unter Professor Ullgren vollendet und beschäftigte sich zunächst in der Praxis mit dem Bleichen von Holzstoff.

Seine theoretischen Studien und Laboratoriumsversuche führten ihn auf die Anwendung einer Sulfitlösung, in welcher er das geschliffene Holz unter Druck kochte

Die Experimente gelangen so zufriedenstellend, dass ihm zwei Holzstofffabrikanten Schwedens die Benutzung ihrer Werke für die Durchführung der Versuche im grossen zur Verfügung stellten.

1871 nahm jedoch der junge Chemiker den Ruf einer Fabrik in Bergvik (Schweden) an und hatte hier zunächst den Auftrag, Holzstoff aus Sägemühlen-Abfällen nach dem Fry'schen Verfahren**) zu erzeugen.

Es wurde das Holz in kleine Stücke zerlegt und in Wasser unter Druck gekocht; man erhielt einen groben, braunen, für Packpapier geeigneten Stoff.

Während zweier folgender Betriebsjahre war Ekman weder mit der Qualität des Stoffes noch mit den Herstellungskosten zufrieden, er suchte nach einem geeigneterem Verfahren, das Holz besser aufzuschliessen. Er erkannte, dass seine früheren Bleichmittel, die Sulfite, auch für den chemischen Aufschluss die geeignetsten seien und stellte nach vielen Laboratoriumsversuchen 1872 fest, dass das Magnesiumsulfit das beste sei. Mit Hilfe von Magnesiumsulfitlösung hatte E. Sulfitholzzellstoff im kleinen hergestellt. Ende 1872 ging er nach London, legte den Gegenstand den Besitzern der Bergvik-Mühle, J. Thompson und F. Bonar & Co., vor, worauf im Januar 1873 ein Vertrag zwischen dieser Firma und Ekman geschlossen wurde, durch welchen erstere zur Ausbeutung der Ekman'schen Erfindung ermächtigt wurde. 1873 wurde bereits eine entsprechende Fabrikseinrichtung für die Experimente im grossen geschaffen und vom 3. Oktober 1874 an erzeugte man in der fertigen Anlage zu Bergvik regelmässig Sulfitholzzellstoff nach Ekman'schem Verfahren in handelsfähiger Form.

Diese erste Sulfitzellstoff-Fabrik der Welt war mit 8 kleinen, innen verbleiten, aussen mit Dampfmantel versehenen, drehbaren Kochern, à etwa 360 kg Stoffausbeute, ausgerüstet, welche sich derart bewährten, dass 1896 noch 2 bis 3 der ersterstellten im Betriebe waren. Bergvik lieferte 1896 etwa 100 T. Sulfitstoff monatlich. Der erste Absatz des Stoffes hatte seine Schwierigkeit, da die Papierfabrikanten zu Anfang der 70er Jahre noch gute Papierpreise hatten; sie misstrauten dem neuen Stoff und hatten vielfach nicht notwendig, nach einem anderen Stoff zu greifen. Wegen der verkehrten Behandlung des neuen Stoffes besuchte E. 1875 verschiedene Fabriken in Schweden und im Auslande um eine richtige Verarbeitung anzugeben. Bei langsam steigendem Absatz in Schweden und im Auslande schrieb er 1876 eine Broschüre, welche in englischer, schwedischer, französischer und deutscher Sprache gedruckt wurde.*)

Auszug.

Einige Anweisungen über die chemisch bereitete Holz-Papiermasse (Holzzellulose) von Bergviks Cellulose-Fabrik.

*) Als Grundlage für diese Darlegungen dienten dem Verfasser direkte freundliche Mitteilungen des Herrn Ekman, sowie Veröffentlichungen im Wood Pulp Vol. I, Nr. 1, Januar 1896, in The Paper-Makers Circular 10. Aug. 1897 und einige Stellen der deutschen Fachschriften.

**) Im Werke des Herrn Professor Max Schubert: „Die Cellulosefabrikation, Fischers technologischer Verlag, Berlin 1897" ist für das Fry'sche Verfahren S. 3 das Jahr 1867 und als Aufschliessungsmittel „Wasser von hoher Temperatur" angegeben.

*) Herr Ekman sandte mir auf meine Bitte 3 Exemplare. Die in schwedischer und französischer Sprache sind nach dem Aufdruck in Stockholm von der Central-Tryckeriet 1876 gedruckt. Das deutsche Exemplar erweist, dass es von Poutt und v. Döhren in Hamburg gedruckt ist.

Digitized by Google

„Die Masse wird in hydraulisch ausgepresstem Zustande in Ballen verpackt, welche 85 kg lufttrockenen Stoff enthalten (Lufttrockengehalt = 90 Proz. absolut trocken). Die Ballen sind in Leinen, mit Holzrahmen und Eisenbändern zusammengehalten, verpackt.

Eigenschaften der Masse:

1) Sie färbt sich in nassem und feuchtem Zustande bei direktem Tageslicht und besonders in der Sonne.
2) Die Farbe leidet bei langem Liegen in Wasser, besonders in warmem Wasser.
3) Die Farbe wird geschädigt durch geringe Mengen Chlor.
4) Die Masse darf nicht mit scharfem Holländergeschirr bearbeitet werden.
5) Ungleiche Leimungsweise schadet der Masse.
6) Kleine Spuren Eisenrost und Eisensalz, unreines Wasser etc. schaden der hellen Färbung.

Es folgen Vorschriften, den Stoff bei Bearbeitung nicht zu verderben. Unter Anderem wird empfohlen, dem Wasser zur Auflösung des Stoffes und dem mit zu verarbeitenden Lumpenstoff, Bisulfit-Antichlor, am besten doppeltschwefligsaures Natron zuzusetzen.

Es wird auf die, vielen Fabrikanten damals nicht bekannten Unterschiede zwischen Holzschliff, Strohstoff, Natronstoff einerseits und diesem neuen Bergvik-Stoff andererseits hingewiesen, sowie der hohen Vorteile bei Verarbeitung dieser Stoffart im Gegensatz zur Lumpenverwendung für die Papierfabrikation eingehend gedacht. Besonders wird hervorgehoben, dass der gelieferte Sulfitstoff für viele Papiere nicht gebleicht zu werden braucht. Endlich wird die luftige Aufbewahrung der Ballen mit Zwischenlagen empfohlen, damit das Umschlagsgewebe nicht schimmele und die Masse nicht verderbe.“

Aus diesen gedruckten Anweisungen, von denen hier nur ein kurzer Auszug gegeben ist, muss jedem Fachmanne klar werden, dass Ekman schon 1876 vollkommen die Vorteile und die vorteilhafteste Bearbeitungsweise seines in regelmässigen Verkauf gekommenen Stoffes zu Papier kannte.

Verfasser hat ein schön hellgelblich erhaltenes, prächtig starkes, reines Papiermuster neben sich liegen, das schon im Oktober 1875 von Forssa Bruck pr. Katrineholm in Schweden gefertigt und vom Vorstand dieser Fabrik namens „Govert Jndebetou“, als aus reinem Ekman-Stoff bestehend, gekennzeichnet und durch Unterschrift beglaubigt ist; aber schon am 1. Febr. 1875 hatte nach Ausweisen, welche auf die Stockholmer Ausstellung 1897 der Oeffentlichkeit vorgelegen haben, eine englische Papierfabrik das erste Papier aus reinem Ekman-Stoff hergestellt.

Später waren die Jlford Paper Mills in England solche, welche Ekman'sche Sulfitcellulose allein in Papier von grosser Festigkeit, und wie man von den erhaltenen und in Stockholm ausgestellten Stücken abnehmen muss, von vorzüglichen Eigenschaften und voraussichtlich grosser Dauer umwandelten.

Auf der erwähnten Ausstellung konnte sich Jeder überzeugen, dass viele Papiermuster aus reiner Bergvik-Cellulose, oder mit Lumpen gemischt, erhalten sind, die von deutschen Fabrikanten schon 1878/79 gefertigt waren. Viele dergleichen Muster aus Schweden von 1879/80, und aus England von 1880/81 lagen gleichfalls aus.

Herr Ekman hat in einem jüngst stattgehabten Briefwechsel dem Verfasser das Vorgesagte nochmals bestätigt, besonders auch, dass vom 3. Oktober 1874—1897 die Bergvik-Fabrik im Betriebe war und monatlich 100 t Sulfitstoff mit Ausnahme einer kurzen Betriebsunterbrechung infolge eines Brandunglückes erzeugt habe. Er glaubt, dass die Fabrik 1897 ausser Betrieb gekommen sei, weil sie nach den heutigen Verhältnissen zu klein war und eine ungünstige Lage hatte. Er habe sein Verfahren in den ersten Jahren in Bergvik geheim betrieben, aber später seien weitere Sulfitstoff-Fabriken im Auslande

Digitized by Google

nach seinem Verfahren errichtet worden. Herr Ekman ist jetzt Direktor der Northfleet Pulp and Paper Mills, welche zu den Ekman Paper and Pulp Compagny Lt. gehören. Man fertigt dort Sulfit-Cellulose nach dem Ekman-Verfahren und vorzüglich reine und feste Papiere daraus, ferner ein Leimsurrogat, welches Dextrin und ähnliche Materialien für die Textil- etc. Industrien ersetzt. Für letzteres Produkt besitzt er eine ganze Reihe ausländischer Patente, darunter das D. R. P. 81643 vom 1. Dez. 1893. Auf Verbesserungen für letztere hat er neue Patente in verschiedenen Ländern nachgesucht.

Bezweifelt heute wohl Niemand den 1877er Beginn der Sulfitstofferzeugung zu Bergvik, der überdies von Ekman leicht durch Dokumente bis 1873 zurück bewiesen werden kann, ist es Thatsache, dass 1876 schon von Eckman eine sachverständige Schrift für zweckmässige Verarbeitung seiner Sulfitcellulose geschrieben war und waren 1897 auf der Stockholmer Ausstellung beglaubigte Papier-Muster von 1875 aus Ekman-Stoff der Oeffentlichkeit vorliegend, so bemühte sich der Verfasser weitere Beweise für die Priorität Eckmans beizubringen.

Auf seine Anfrage berichteten die Hannover'schen Papierfabriken Alfeld-Gronau:

„Wir haben laut in Händen habenden Fakturen schon bezogen:

1) am 2. Januar 1878 10 Kisten Cellulose durch Georg v. d. Busche in Hamburg (Ursprungsland unbekannt).
2) am 15. Mai 1878 direkt von Nurmis Cellulosefabrik in Wiborg (Finland) 20 Centner.
3) am 12. Juni 1878 eine Ladung von C. F. Liljevalch jr. in Stockholm."

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Sendungen 1 und 3 Bergvik-Cellulose waren, denn die Bergvik-Fabrik hatte einen Agenten Ernst Kratzenstein in Hamburg, der wohl an v. d. Busche den Bergvik-Stoff abliess. C. F. Liljevalch jr. in Stockholm hatte den Verkauf des Bergvik-Stoffes mehrere Jahre in der Hand. Er giebt an, schon am 20. Sept. 1875 der Firma R. C. Gribert in Stettin 12 Ballen davon gesandt zu haben. 1878—79 verkaufte er grosse Mengen Stoff nach Deutschland, besonders auch nach Lachendorf bei Celle.

Nach E. Kratzensteins Aufzeichnungen kauften in dieser Zeit Bergvik-Stoff von ihm: Hohenkrug bei Mühlenbeck in Pommern, Marggraff und Engel in Wolfswinkel bei Eberswalde, Gebr. Vieweg in Braunschweig, Georg Dittmann in Oldesloe u. A.

Endlich sei bezüglich der Prioritätsfrage, ob Ekman oder Mitscherlich den ersten Sulfit-Zellstoff als Handelsware erzeugten und auch in Deutschland eingeführt haben, auf das verwiesen, was die deutschen Papierfabrikanten selbst auf ihrer Generalversammlung den 8. Juni 1895 in Dresden freimütig bekannt haben.*)

Dort legte Herr O. Kohlrausch i. Fa. Seebald & Co., Treuenbrietzen 22 Papierproben zur Besichtigung vor, welche in den Jahren 1878—79 aus Ekman-Stoff hergestellt waren.

Herr Woge-Alfeld berichtet, er habe schon 1877 Sulfitstoff von den Ostseehäfen bezogen, derselbe stammte, wie er später hörte, von Ekman.

Die Herren Kück-Altkloster und Lovis-Heiligenstadt haben gleichfalls in den Jahren 1878—79 Sulfitstoff von Ekman in befriedigender Weise verarbeitet.

Herr Geheimrat Niethammer (Vorsitzender) erklärt, es sei in der That brauchbarer Ekman'scher Sulfit-Stoff lange vor Mitscherlich hergestellt worden.

Nach dem, was später über die Gründer der anderen Sulfitverfahren gesagt wird, muss Ekman als der erste Sulfitstofffabrikant anerkannt werden, der von Ende 1874 an grössere Mengen guter Sulfitcellulose zunächst auf den schwedischen und englischen, später auch auf den deutschen Markt brachte.

Das Verdienst Ekman's um die Sulfitzellstoffsache in Deutschland ist, trotzdem er in den ersten Jahren sein Verfahren geheim betrieb und 1881 mit seinem Patent in Deutschland zu spät kam, doch hoch

*) Gärtner-Stahl-Wochenblatt Jg. 1895 S. 1909 und 1965.

Digitized by Google

anzuschlagen, indem er auch den deutschen Papierindustriellen zuerst in seiner gelieferten Handelsware einen neuen Papierstoff vor Augen führte und zugänglich machte, welcher wegen seiner Reinheit und sonstigen vorzüglichen Eigenschaften die allgemeine Aufmerksamkeit auf sich zog. Sein Stoff, seine 1876 auch in deutscher Sprache erschienenen Stoffverarbeitungsvorschriften festigten das von Tilghman und von der Natronzellstoffindustrie schon gegründete Fundament für den Aufbau der neuen Sulfitstoffindustrie. Cellulosefabrikanten und Papierfabrikanten gewannen nach seinen Erfolgen neues Interesse für den Stoff. Die späteren Begründer ähnlicher Verfahren neue Anregung, ihre Arbeiten mit erneuten Kräften fortzusetzen.

Es ist auch kein Grund vorhanden anzunehmen, dass Ekmans Verfahren auf Schweden beschränkt geblieben und nicht später in Deutschland eingeführt worden wäre, wenn nicht Andere ihm zuvorgekommen wären.

Professor Dr. A. Mitscherlich (früher an der Forstakademie zu Hann. Münden) zu Freiburg i. B. hat das grosse Verdienst, diese Industrie in Deutschland begründet und in vielen Fabriken des In- und Auslandes eingeführt zu haben.

Mitscherlich hat sich, wie er selbst mitteilte, auf Anregung seines ältesten Bruders vom Jahre 1872 an mit dem Studium des Celluloseherstellungs-Verfahren beschäftigt. Mit seinem Bruder Dr. Richard Mitscherlich in Darmstadt hat er 1874 Kochversuche gemacht.

Dem Verfasser sind von bestunterrichteter Seite u. a. Abschriften von zwei Abkommen zwischen den Brüdern Alexander und Richard Mitscherlich zugegangen. Eine derselben vom 11. April 1874, Münden macht die Ausbeutung und Mitteilung untenstehenden Verfahrens durch Richard an andere Personen von der Erlaubnis Alexanders abhängig

„Das Verfahren bezieht sich auf die Verwertung des Holzes. Reduzierende Substanzen, vornehmlich schwefligе Säure in Wasser gelöst, werden mit Holz bei starkem Druck während längerer Zeit erhitzt, das Holz bleibt als faserige weiche Masse zurück, welche in der Papierfabrikation etc. benützt wird. In der Flüssigkeit sind Körper gelöst, die als Gummi u.s.w. verwandt werden können."

Das zweite Abkommen vom 15. Juni 1874 Darmstadt und Münden ist ein vollständiger Vertrag zwischen den Brüdern, wonach Alexander dem Bruder Richard die ausschliessliche Befugnis erteilt, die Erfindung in einer zu errichtenden Fabrik und durch Veräusserung des Verfahrens an dritte Personen auszubeuten und auszubreiten. Bei Vergebung der Erfindung an Nichteinzelwerke, also für grössere Bezirke, behält sich Alexander die Genehmigung vor. Es folgen dann Einigungen über die Kostentragung bei den Versuchen und Verteilung etwaiger Gewinne.

In The Engineer vom 18. Sept. 1874 S. 227 findet sich:

„Ein vorläufiger Schutz auf 6 Monate. 2939. Ein verbessertes Verfahren über die Behandlung von Holz und anderen ähnlichen Substanzen zum Zwecke der Erlangung brauchbarer Fasern und anderer schätzbarer Produkte aus denselben. William Edward Newton, Chancery-lane London.*) Eine Mitteilung von Dr. Richard Mitscherlich, Darmstadt, Deutschland. — 27. August 1874."

In derselben Zeitschrift unterm 19. März 1875 Seite 203:

„Ein Auszug der Patentschrift 2939.

Umwandlung des Holzes in Fasern. W. E. Newton, Chancery-lane. Eine Mitteilung von Dr. R. Mitscherlich, Darmstadt. 27. August 1874.

Der Gegenstand der Erfindung ist der, aus Holz, Rinde, Stroh und ähnlichen Substanzen durch eine Verbindung chemischer und mechanischer Processe erstens die darin enthaltenen Fasern zum Zweck der Verwendung solcher Fasern bei der Fabrikation von Papier, Pappen und Pappendeckel oder Textilstoffen zu gewinnen und zweitens die löslichen Stoffe, welche im Holz oder ähnlichen Substanzen enthalten sind, zu erlangen und nutzbar zu machen."

Nach der englischen Patentschrift 2939 selbst werden reduzierende Substanzen, z. B. eine Lösung schwefliger Säure mit

*) William Edward Newton Chancery-lane London hatte nach S. 13 dieser Geschichte, rechte Spalte, etwa 8 Jahre zuvor auch die Tilghmanschen Patente besorgt. —

Digitized by Google

den erwähnten holzigen Substanzen einige Zeit unter starkem Druck erhitzt, wobei 9/10 des Gewichtes des trockenen Holzes als faserige Masse zurückbleiben und die verbindenden Stoffe der Fasern gelöst werden sollen. Die zum Teil sehr langen Fasern sollen durch Quetschen und Mahlen in einen breiartigen Zustand, wie er zur Herstellung von Papier etc. geeignet ist, übergeführt werden.

Ein Teil der in der vorhandenen und durch Quetschen gewonnenen Flüssigkeit enthaltenen Substanzen soll zum Gerben von Leder und zur Tintenfabrikation, ein anderer Teil, die gummiähnlichen, zum Leimen des Papiers oder nach Gährung und Destillation auch zu anderen Zwecken verwendet werden können.

An dieser, dem Verfasser im Original vorgelegenen Patentschrift 2939 fällt auf, dass sie aus 2 Teilen besteht, der erste Teil ist vom 27. August 1874 datiert, der zweite Teil dagegen vom 27. Februar 1875. Beide Teile geben je eine Beschreibung des Verfahrens, welche merkliche Verschiedenheiten enthalten.

Das Holz, welches in Stücken von mässiger Grösse sein soll, wird ½ Stunde lang in Dampf in einem kupfernen Kocher, der einem Druck von 10 Atmosphären widersteht, erhitzt. Diesem wird durch Eingiessen in einen Trichter eine Quantität Wasser beigefügt, sagen wir ein Quart gemischt mit zwei Quart einer Lösung schwefliger Säure in Wasser, welchem schwefelsaurer Kalk (sulphate of lime partly dissolved partly in suspension) beigefügt wird. Das Gefäss soll etwa ¾ voll gefüllt werden und wird die flüssige Auflösung der nützlichen Bestandteile erlangt durch Beifügung von Salzsäure zum schwefelsauren Kalk (sulphate of lime dissolved and suspended in the water), bis kleine Bläschen schwefligsauren Gases gebildet werden.

Der Kocher wird dann während vier Stunden auf einer Temperatur von 110° Celsius erhalten, was etwa einem Ueberdruck von 3 Atmosphären gleichkommt. Das Holz, welches jetzt in einen faserigen Zustand versetzt wurde, wird aus dem Kocher entfernt und zwischen oder unter Walzen zerquetscht oder zermahlen und dann in bekannter Weise zu Papier oder anderem Stoff verarbeitet.

Im zweiten Teil von 1875 heisst es über die Zerkleinerung des rohen Holzes, dass es von einer Grösse sein soll, wie es für Hausfeuerungen benützt wird.

Das halbstündige Dämpfen wird in einem kupfernen oder in einem eisernen mit Kupfer, Zinn oder Blei verkleideten Kocher ausgeführt.

Der Kocher soll 3 Atm. Ueberdruck widerstehen können.

Dem gedämpften Holze wird durch einen Einguss zugefügt: 1 Quantität Wasser, sagen wir 1 Quart, vermischt mit 2 Quart einer Lösung von schwefligsaurem Kalk (sulphite of lime) in Wasser, welchem schwefelsaurer Kalk (sulphate of lime partly dissolved, partly in suspension) also teilweis gelöst, teilweis suspendirt beigefügt wird. Das Gefäss soll etwa ¾ voll gefüllt werden und die flüssige Lösung der nützlichen Bestandteile wird erlangt durch Beifügung von Salzsäure zum schwefelsauren Kalk (sulphate of lime, dissolved and suspended in the water) bis aller Kalk oder kohlensaurer Kalk neutralisirt ist und kleine Bläschen Schwefligsäuregases entstehen. Der Kocher wird dann für einige Stunden bei einer Temperatur von 110° C erhalten, was 3 Atm. Ueberdruck entspricht etc.

Der Fachmann erkennt deutlich, dass nach dem Wortlaut dieses Patentes keine wirkliche Cellulose zu gewinnen war, was ja auch schon aus der in gleicher Patentschrift angegebenen 9/10 Ausbeute vom Holzgewicht an Stoff erhellt.

So darf es nicht verwundern, dass auch die Ende 1874 und Anfang 1875 von Dr. R. Mitscherlich bei Herrn R. Keferstein in Sinsleben bei Ermsleben angestellten Versuche fehlschlugen. Folgender Brief des Letzteren an Ersteren ist erhalten:

Sinsleben, den 16. Dez. 1874.

Herr Dr. Mitscherlich in Berlin.

Mein sehr geehrter Herr Dr.

Ihnen, wie mir, wird Zeit und Weile lang geworden sein, bevor ich Ihnen Probe von dem neuen Holzpapier schicken kann. Beigehend lasse ich Ihnen nun eine Probe von Ihrem Holz zugehen. Sie wollen doch nun auch meine offene Ansicht hören und diese sollen Sie gleich hören. Mit der Festigkeit kann ich noch nicht zufrieden sein, doch schiebe ich diese Schuld teilweise auf die noch mangelhafte Aufschliessung der Faser. Sie sehen an der Probe, dass noch innerlich Faserbündel zusammenliegen, welche also keine Verfilzung eingegangen und die Haltbarkeit unterbrochen. Grund hiervon mag nun

Digitized by Google

wie schon gesagt, mangelhafte Aufschliessung und ebenso mangelhafte Arbeit beim Kollergange sein. Würde das Holz noch stärker beim Kochen gelöst, würde auch der Kollergang leichtere Arbeit haben. Das Bleichen wollte nicht gut gehen und gab ein noch unansehnliches Fabrikat. Wenn wir nun den Halbstoff weiss erhalten und die Faser noch mehr aufschliessen, langsamer kollern, wird sich die ganze Geschichte besser machen.

Das gekollerte Holz enthält noch viel fremde Substanzen, welche an den Fasern hängen und die Verfilzung beeinträchtigen. Ueber die Verarbeitung bin ich mit mir noch nicht klar, wahrscheinlich wird man den Stoff 15 bis 20 Minuten kollern müssen, alsdann in einen Waschapparat bringen, um die fremden Substanzen mechanisch herauszuwaschen. Nach dieser Operation kann der Stoff zur weiteren Verarbeitung im Kollergange (zum zweitenmale der Verf.) entgegengeführt werden.

Bitte vergleichen Sie unter dem Mikroskope Ihren Stoff und die Cellulose, von letzterer gebe ich Ihnen beiliegende Probe, damit Sie vergleichen können. Die Schlange in dem Kocher habe ich bestellt und hoffe selbige in Kürze zu bekommen. Der Kalk ist noch nicht angekommen, doch soll selbiger gestern teilweise verladen sein, wie Rissmüller nach hier geschriebsn. Ihrem Herrn Bruder nach Münden werde ich eine ähnliche Probe von diesem Papier schicken und auch in gleicher Weise schreiben. Wenn nun diese Veränderungen getroffen und nur ganz gesundes Holz genommen wird, werden die Resultate günstiger werden, wie ich von Grund meiner Seele wünsche. Mit herzlichsten Grüssen von Haus zu Haus, sehe Nachricht entegen

Ihr

R. Keferstein.

Man ersieht aus diesem Briefe, wie der lebhafte, liebenswürdige Schreiber, trotz klar ausgesprochenen Misserfolges, dem liebgewordenen Dr. Mitscherlich Hoffnung auf Erfolg macht, aber die gewünschten Erfolge blieben aus. Diese Thatsache war zwar lange bekannt*), doch wurden, weil von anderer Seite Gegenteiliges behauptet worden ist, neuerdings wieder Erkundigungen darüber eingezogen), welche die Bestätigung des Misserfolges in Sinsleben ergaben.**

Ebenso ist bekannt, dass Dr. R. Mitscherlich noch im Jahre 1875 ähnliche Versuche, wie in Sinsleben bei C. F. Meissner & Sohn in Raths-Damnitz ohne gewünschten Erfolg durchführte.

1875 hat ausserdem Dr R. Mitscherlich ein sächsisches Patent erhalten, es ist Darmstadt, 6. Jan. 1875 datiert, am 5. Febr. 1875 in Dresden unter No. 3912 in die Patentrolle eingetragen und hat folgenden Wortlaut:

Nr. 3912. Beschreibung zu dem Patente für Herrn Dr. Richard Mitscherlich zu Darmstadt am 5. Februar 1875, auf ein Verfahren zur Produktion von Gerbstoff. B. 4.30. Fol. 171.

Beschreibung des Verfahrens.

Ich wende zur Erzeugung des Gerbstoffes als Rohmaterial nicht die teure schwer zu beziehende Eichenrinde oder Galläpfel, sondern direkt das Eichenholz an, welches, wie ich durch eigene Versuche mich überführt habe, gleich der Spiegelrinde ein Gehalt von 10% und darüber an Gerbstoff besitzt. Dieser wertvolle Gehalt konnte trotz aller bisherig gemachten, mir wohl bekannten Versuche und Bestrebungen

*) Verfasser war 1878 selbst bei Herrn Keferstein in Sinsleben, um ihm als Sachverständiger in Natroncellulosesachen über gewisse Schwierigkeiten hinwegzuhelfen; von jener Zeit weiss er, dass Herr Keferstein nur von missglückten Kochversuchen mit Sulfitlösungen sprach.

**) Herr R. Keferstein beantwortete mir meine Anfrage umgehend und bestätigte, dass Dr. R. Mitscherlich thatsächlich im Herbste 1874 einige Monate lang nach Angaben Dr. A. Mitscherlich's Versuche machte, Zellstoff aus etwa 30 cm langen 5 cm dicken Holzstücken mittelst schwefligsaurem Kalk unter Zusatz einer Säure bei geringem Druck 6–8 Stunden lang zu kochen. In kleinen Proben (in Rengenzgläschen) hätte damals schon Dr. A. Mitscherlich schöne helle Cellulose eingesandt, aber die Versuche im Grossen seien missglückt, das nur grob zerkleinerte Holz sei in ziemlich hartem bräunlichem Zustande aus dem Kocher gekommen, man habe es auf einem Kollergange notdürftig zerquetscht und auf der Papiermaschine ein bräunlichrotes, im übrigen ziemlich festes Papier erhalten. Nach vieler Mühe und allen denkbaren Versuchen seitens Dr. R. Mitscherlich wurde die Herstellung von Stoff in dieser Weise aufgegeben. Trotz einer Herrn Keferstein für seine Mühen gegebenen Lizenz für eine Sulfitstoff-Anlage mit dem Bezirk der Harzgegend habe er bald nachher, wie mir ja bekannt sei, eine Natronfabrik nach System Ungerer gebaut.

Dazu bemerke ich (Verfasser), dass ich aus gedämpftem, ja sogar aus rohem Holze mittelst Kollerns und Mahlens Papierstoff und Papier daraus erzeugt habe.

Digitized by Google

nicht gewonnen werden, weil er in Folge des Zellenbaues des Holzes derart eingeschlossen ist, dass Wasser und andere Hülfsmittel es nicht in einer für die Technik genügenden Weise aufnehmen. Auch erfolgt diese Abgabe nicht ausreichend bei der Schichtung des fein geruspelten Eichenholzes mit den Häuten, wie solche dem Spezial-Techniker bekannt ist, wovon auch ich mich durch besondere Versuche überführt habe.

Mein Verfahren geht auf eine Lockerung des Zusammenhanges der Holzmasse hinaus, welche in der Anwendung eines eigentümlichen Mittels, eines besonderen Verfahrens und eines Apparates beruht, welcher letztere indessen auch seiner Ausführung nach wohl abgeändert werden könnte.

Das von mir benutzte Mittel ist schwefligsaurer Kalk. Das Verfahren besteht darin, dass ich eine Lösung desselben auf das Holz in der Wärme einwirken lasse, wobei die Temperatur von circa 115° als geeignet sich herausgestellt hat. Um die Operation auszuführen, löse ich den schwefligsauren Kalk (in bekannter Weise durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Kalkhydrat am besten unter Anwendung von Bleikammern, nach Analogie des Chorkalkes bereitet) in Wasser und zwar in dem Verhältnis, dass auf zehn Teile aufzuschliessenden Eichenholz ein Teil meines Präparats kommt. Ich füge zu der Lösung soviel Salzsäure, dass jeder etwa vorhandene nicht gebundene oder als kohlensaurer befindliche Kalk beseitigt ist, was sich aus der Beschaffenheit der Flüssigkeit sogleich erkennen lässt. Mit dieser Lösung bringe ich die vorerwähnte Quantität Eichenholz, welche in Form von unentrindeten Scheiden, deren Dimensionen circa 40 cm Länge, 6–7 cm Dicke haben können, in einen kupfernen oder mit Blei ausgekleideten cylinderförmigen Behälter, welcher entweder durch direktes Feuer oder besser durch heissen Wasserdampf auf die genannte Temperatur gebracht werden kann. Viele vorher angestellte Versuche haben mir erwiesen, dass Eisen allein ohne innere Verkleidung als Material nicht brauchbar ist, weil die dann gewonnene Gerbsäure dunkel gefärbt wird und sich zur Produktion feiner markfähiger Ledersorten nicht eignet. Ich erhitze circa 8 Stunden den Inhalt des Kessels auf wie schon bemerkt 115° Cels., wobei ich mit einer hohen Spannung der Dämpfe naturgemäss nicht zu kämpfen habe.

Nach Beendigung der Reaktion und dem Erkalten des Apparates wird derselbe entleert. Die von dem Holze abfliessende Flüssigkeit enthält den grössten Teil der Gerbsäure; ein anderer Teil ist in dem Holze eingeschlossen und wird dadurch gewonnen, dass die Holzscheite, falls dieselben mit Borke behaftet sind, zuerst durch einfaches Abschälen mit der Hand davon befreit, sodann auf einer Zerkleinerungsvorrichtung, z. B. einem Mühlwerke mit vertikalen Kollersteinen, zerdrückt und die Holzmasse sodann systematisch ausgelaugt werden. Für letzteren Zweck kann eine geeignete Waschmaschine oder auch eine hydraulische Presse unter Wiederholung des Aufweichens der abgepressten Massen benutzt werden.

Um die Waschwasser event. auch die spontan abfliessende Flüssigkeit an Gerbstoff anzureichern, löse ich in ihr wiederum das Kalksalz, benutze sie in der früher angewendeten Weise nochmals oder auch wiederholt.

Die Wirksamkeit des schwefligsauren Kalkes erklärt sich aus der Bildung des schwefelsauren Kalkes, welche in um so höherem Masse statt hat, als die Reaktion unter Verschwinden von schwefliger Säure von statten geht.

Die so gewonnene Flüssigkeit wird auf einen (nach aräometrischen Beobachtungen) geeigneten Concentrationsgrad abgedampft, welcher nach der Stärke des Leders ein verschiedener ist, meistens kann die Flüssigkeit schon direkt angewendet werden. Dieselbe dient einfach als Gerbmittel, indem in dieselbe die zubereiteten Häute gebracht und nach den Regeln der Kunst verfahren wird. Proben derartig gegerbter Häute nach meinem Verfahren bin ich bereit auf Verlangen vorzulegen.

Was ich als das Neue meines Verfahrens als meine Erfindung, deren Patentirung beantragt wird, ansehe, ist der beschriebene Prozess der Gerbstoffbereitung aus Eichenholz, dessen wesentlichster Moment in der Benutzung des schwefligsauren Kalkes als Extraktionsmittel der Gerbsäure beruht.

Darmstadt, den 6. Januar 1875.

Dr. Richard Mitscherlich.

Man ersieht hieraus, dass es sich hier gar nicht um ein Patent bezüglich der Celluloseherstellung handelte.

Nach den gesagten Misserfolgen nahm 1875 Prof. Dr. A. Mitscherlich, unter Mithilfe und aufopfernder Thätigkeit eines Herrn Frdr. Aug. Rissmüller, Besitzer einer chem. Fabrik in Münden, die Celluloseherstellung energisch in die Hand, 1877 wurde Mitscherlich Alleinbesitzer dieser allmählich vergrösserten, geheim betriebenen Fabrik und Rissmüller blieb nur noch kurze Zeit verantwortlicher Leiter. Hier opferte man der Cellulosesache bedeutende Mittel und unendliche Mühe. —

Digitized by Google

Mitscherlich gab sogar seine Anstellung beim Staate auf; nach vielen missglückten Versuchen kam er auf seinen mit Blei ausgelegten und mit säurefesten Steinen ausgemauerten Kocher, sowie auf den Lösungsbereitungsturm mit Gegenstromprinzip. Damit war ein gut Teil der Schwierigkeiten überwunden, welche der praktischen Durchführung, mit einer Lösung doppeltschwefligsauren Kalkes Holz aufzuschliessen, entgegenstanden.

Der im Jahre 1876 in Münden erzielte Stoff liess indessen noch sehr zu wünschen übrig. Wie sich aus Briefen Rissmüllers an die Firma A. Wertheim in Cassel, welche mir Herr Leopold Wertheim, heutiger Inhaber genannter Firma, frdl. zur Verfügung stellte, ergiebt, befand man sich in Münden im Stadium des grossen Experimentes. Der erste, noch Febr. 1877 unverkauft lagernde Stoff war am 6. Juni 1876 geliefert. Weitere Posten wurden im Juli oder August 1876 in Niederkaufungen verarbeitet, der Stoff erwies sich hierbei für gute weisse Papiere zu unrein, für Packpapier zu teuer. Zeitweise wurde der in Münden hergestellte Stoff braun statt weiss und war billiger als der weisse angeboten. Im Januar 1877 liess Wertheim von Schönewald in Lippspringe bei Paderborn seine Cellulosevorräte aus der Mündener Fabrik verarbeiten, man erhielt, nach Bericht L. Wertheim's, ein sehr festes Packpapier, dem heutigen imitirten Pergament aus IIa und IIIa Cellulose ähnlich.

Wertheim, der beabsichtigt hatte den Mitscherlichstoff einzuführen, rechnete mit Rissmüller 26. Februar 1877 über gelieferte 4237,5 kg tr. ged. Cellulose per 100 kg trocken Mark 18. ab und verzichtete auf eine weitere Geschäftsverbindung.

Der Preis der Ia. Natron- und Ekmann-Holzzellstoffe war damals 45—50 Mk. per 100 kg tr.

Noch das weitere Jahr 1877 verging mit Verbesserung der Apparate und Vervollkommnung des Verfahrens, bis an eine Ausbeutung der Celluloseherstellung in weiteren Anlagen gedacht werden konnte.

Dass Prof. Dr. A. Mitscherlich sein Verfahren erst im Januar 1878 bezüglich der Celluloseherstellung als fertig entwickelt ansah, sagt er selbst in einem Bericht von 1892, welcher 1893 in der Papierzeitung veröffentlicht wurde. Es heisst da wörtlich: „bis sich aus diesen Versuchen ein Verfahren herausbildete, wie es jetzt noch, nach 14 Jahren, im wesentlichen unverändert benutzt wird."

Die bekannten deutschen Patente Mitscherlich's sind mit 23. Januar 1878 datirt.

Der Wortlaut des D. R. P. 4178 hat mit einigen Auslassungen und geringfügigen Wortänderungen gleichen Text des vorn S. 21/2 abgedruckten sächsischen Patents No. 3912, eine längste Dauer bis 4. Februar 1890 und folgenden

Patent-Anspruch:

Der beschriebene Prozess der Gerbstoffbereitung aus Eichenholz, dessen wesentlichstes Moment in der Benutzung des schwefligsauren Kalkes als Extractionsmittel der Gerbsäure beruht.

Erst das Zusatzpatent 4179 vom 23. Januar 1878, 7. Februar 1879 im Druck ausgegeben, spricht wieder von der Celluloseherstellung, welche schon 1874 versucht war und hat folgenden vollen Wortlaut:

1878. No. 4179. Klasse 12.

A. Mitscherlich in Münden.

Neuerungen an dem Verfahren zur Produktion von Gerbstoff unter Ausbeutung der Nebenprodukte (Cellulose, Gummi, Essigsäure und doppelt-schwefligsaurer Kalk).

Zusatz-Patent zu No. 4178 vom 23. Januar 1878.
Patentirt im Deutschen Reiche vom 23. Januar 1878 ab.

Längste Dauer: 4. Februar 1890.

Das Verfahren besteht im wesentlichen in der Einwirkung des sogen. doppelt-schwefligsauren Kalkes (schwefligsaurer Kalk gelöst in wässriger Lösung von schwefliger Säure) auf vorher gedämpfte Pflanzenteile bezw. auf gedämpftes Holz, welches vorher zerkleinert ist, bei über dem Siedepunkt des Wassers liegenden Temperaturen. Ich gebe hier nur im nachfolgenden die Beschreibung des Verfahrens bei Verwendung von Holz; dasselbe bei Verwendung von anderen Pflanzenteilen ergiebt sich aus der nachfolgenden Beschreibung von selbst.

Die betreffende wässrige Lösung des doppeltschwefligsauren Kalkes wird auf die Weise hergestellt, dass über nicht zu kleine Stücke von kohlensaurem Kalk, welcher sich in einem Turme befindet, gleichzeitig, und zwar von oben Wasser und von unten ein Strom schwefliger Säure geleitet wird. Diese schweflige Säure wird teils durch Verbrennen von Schwefel oder Schwefelmetallen bereitet, teils resultirt sie beim Abkochen der wie unten beschrieben gewonnenen Fabrikationsflüssigkeit.

Digitized by Google

Auf ähnliche Weise lassen sich leicht andere schwefligsaure Salze, wie schwefligsaures Natron u. s. w., mit sehr geringen Kosten herstellen, welche unter Umständen auch für diesen Prozess verwertet werden können.

Das entrindete, nur wenig mit der Säge zerschnittene, von den Aesten nicht notwendig befreite Holz kommt in einen im Innern mit Steinen, Cement und Blei vollständig ausgekleideten, eisernen Kessel, welcher mit Heizröhren, sowie mit den nebensächlichen Vorrichtungen zum Ab- und Zulassen der Flüssigkeiten und des Dampfes u. s. w. versehen ist, wird dann nach erfolgtem Abschlusse des Kessels mit Wasserdampf gedämpft und mit der hinzugelassenen Lösung des genannten Kalksalzes je nach der Zerkleinerung des Holzes während längerer oder kürzerer Zeit, in der Regel über acht Stunden lang über 108° erhitzt. Bei dieser Einwirkung lösen sich die den Zellstoff umgebenden und durchdringenden Bestandteile des Holzes auf, während ersterer als weiche Masse in der Flüssigkeit zurückbleibt. Der Inhalt des Kessels wird nun zum Sieden und zwar so lange erhitzt, als die Dämpfe, welche in den oben gedachten Turm mit den Kalkstücken geleitet werden, noch stärker nach schwefliger Säure riechen. Statt die schwefelige Säure in den Turm zu leiten, lässt man sie auch in einen Kasten, welcher Wasser und aufgerührten reinen gelöschten Kalk enthält, hineingehen. Hierdurch wird eine reine concentrirte Lösung von doppelt-schwefligsaurem Kalk erzeugt, welche beim Gährungsprozess zur Verhinderung der Essigsäurebildung und fäulnisswidriger Körper eine stets zunehmende Verwendung findet. Wird statt des gebrannten Kalkes kohlensaures Natron u. s. w. in den angegebenen Kasten gebracht, so werden hierdurch leicht die verschiedenen schwefligsauren Salze dargestellt.

Die von dem Zellstoffe darauf abgeschiedene Flüssigkeit, welche neben Kalksalzen (Gyps u. s. w.) Gerbsäure, Gummi, Essigsäure und ein wenig zurückgebliebene schwefelige Säure enthält, wird in der Hauptsache bis jetzt nutzbar gemacht:

a) als Material zur Gerbung von Häuten;
b) zur Herstellung von Gummi und
c) zur Gewinnung von Essig.

Zu a): Aus der betreffenden Flüssigkeit wird der Kalk am einfachsten durch Schwefelsäure abgeschieden.

Die Flüssigkeit kann dann unmittelbar oder auch, wenn sie verschickt werden soll, nach erfolgter Concentration und nach der nötigen Verdünnung zum Gerben der Häute benutzt werden. Die anderen noch in der Flüssigkeit enthaltenen Stoffe sind in der Regel ohne jeden schädlichen Einfluss auf die Gerbung. Auch kann die Gerbsäure durch Kalkmilch aus der Lösung gefällt und aus dem getrockneten Niederschlage nach längerer Zeit wieder durch Säure abgeschieden werden. Ich habe beobachtet, dass die geringe Menge der in der Flüssigkeit befindlichen schwefligen Säure durch ein Aufschwellen der Häute während des Gerbprozesses denselben beschleunigt und die Haltbarkeit der in der Lösung befindlichen Stoffe vergrössert. Dabei zeigen diese Gerbstoffe in der zuerst gewonnenen Lösung die Eigentümlichkeiten der Gerbstoffe von der zu dem Holze gehörenden Rinde; z. B. ändert die aus Fichtenholz bereitete Lösung die Naturfarbe der Haut ebenso wie die der Rinde wenig ab. Jedoch wird durch die zuletzt angegebene Operation unter Umständen die färbende Wirkung der Gerbsäure verändert.

Zu b): Behufs der Herstellung von Klebestoffen wird in der Regel die Lösung nur allein eingedampft und der auskrystallisirte Gyps durch Abgiessen von der Flüssigkeit getrennt. Der etwas braun gefärbte, an der Luft stark Feuchtigkeit anziehende Rückstand vertritt in manchen Fällen das gewöhnliche Gummi arabicum. Die zur Trocknis eingedampfte, sowie die concentrirte Lösung des Gummis hält sich Jahre lang unverändert, keine Spur von Sauerwerden oder von einer Schimmelbildung tritt bei demselben ein. Für einige Verwendungen ist es zweckmässig, den Kalk aus der Lösung durch Schwefelsäure u. s. w. zu fällen und die abgeschiedene schwefelige Säure abzukochen, oder auch statt der letzteren Operation die schwefelige Säure durch Zusatz von chlorsaurem Kali in Schwefelsäure zu verwandeln. Auch ist es für manche Zwecke erforderlich, bevor das Gummi verwendet wird, erst die Gerbsäure aus der Lösung zu entfernen.

Zu c): Die Essigsäure erhält man durch Verdichtung der bei der Concentration der Flüssigkeit entstehenden Dämpfe.

Aus einem Teil der gewonnenen Lösung kann durch Gährung Alkohol dargestellt werden.

Der unlösliche Rückstand im Kessel ist Cellulose mit Astteilen des Holzes, welche letztere ihrer dichten Beschaffenheit wegen nicht wesentlich im Kessel verändert werden, und leicht mechanisch mit der Rinde ausgeschieden werden können. Die ganz oder fast weisse Cellulose erhält man durch obigen Prozess in einer viel grösseren Menge, als sie bisher im Holz angenommen wurde, z. B. von lufttrocknem Fichtenholz über 66 pCt. lufttrockne Cellulose. Sie eignet sich direkt oder nach vorheriger Bleichung (mit Chlorkalk) zur

Digitized by Google

Papierfabrikation und unter Umständen selbst zur Herstellung von Geweben.

Vorteile des Verfahrens gegenüber bekannten Verfahren sind:

Die Lösung erfordert bei ihrer Wirkung auf das Holz eine geringe Zerkleinerung desselben, eine so niedere Temperatur und einen so geringen Druck, dass der Kessel infolge der Umkleidung so gut wie gar nicht leidet und Gefahr einer Explosion nicht vorhanden ist. Der Dämpfprozess unterstützt die folgende Reaktion des doppelt-schwefligsauren Kalkes wesentlich. Infolgedessen genügt eine einmalige Behandlung des Holzes mit der Lösung. Die Ausbeute an Cellulose ist eine sehr grosse.

Patent-Ansprüche:

1. Die Bereitung von Gerbstoff, Klebestoffen und gährbarer Flüssigkeit durch Behandlung des Holzes mit der Lösung des betreffenden Kalksalzes bei einer Temperatur von über 108°, sowie die gleichzeitige Gewinnung der Cellulose und der Essigsäure als Nebenprodukte bei diesem Vorgange.
2. Die Bereitung der Lösung des sogenannten doppelt-schwefligsauren Kalkes unter Wiederbenutzung der ausgetriebenen schwefligen Säure.
3. Die unmittelbare Verwendung der schweflige Säure enthaltenden Flüssigkeit oder der abgedampften Masse oder des zerlegten gerbsauren Kalkes als Gerbematerial. Dabei wird Wert gelegt auf die angeführte vorteilhafte Wirkung der schwefligen Säure.

Dieses Patent hat bis zum 11. Oktober 1883 in vollem Wortlaut, also auch bezüglich Herstellung von Cellulose bestanden. Der Anspruch 1 dieses Patentes ist aber dann auf die Nichtigkeitsklage des Herrn Papierfabrikanten Moritz Behrend zu Hammermühle bei Varzin, welcher sich auf die 1866er Tilghman'schen Patente stützte, vom Kaiserl. Patentamt aufgehoben worden. Am 28. Oktober 1884 hat das Reichsgericht diese Entscheidung des Kaiserl. Patentamtes teils bestätigt, teils dahin abgeändert, dass der Anspruch 1 des dem Beklagten erteilten Deutschen Reichspatents No. 4179 für nichtig zu erklären sei in Bezug auf die gleichzeitige Gewinnung der Klebstoffe und gährbaren Flüssigkeit als Hauptprodukt, der Cellulose als Nebenprodukt bei dem Vorgange des patentirten Verfahrens.

Der Wortlaut des Anspruches ad 1, s. oben, war von da ab:

„Die Bereitung von Gerbstoff durch Behandlung des Holzes mit der Lösung des betreffenden Kalksalzes,' bei einer Temperatur von über 108°, sowie die gleichzeitige Gewinnung der Essigsäure als Nebenprodukt bei diesem Vorgang."

Inzwischen war am 8. September 1879 ein Vertrag zwischen Friedrich Wetz auf der Löhnberger Hütte für Benutzung und Ausbeutung des Mitscherlich'schen Patentverfahrens aufgesetzt. Wetz wurde der erste Cessionar Mitscherlich's und baute 1880 mit seinen Jugendfreunden Kisker und Bierbrauer die erste grössere Fabrik nach dem Mitscherlich'schen patentirten Verfahren auf der Löhnberger Hütte, welche Ende Oktober 1880 in Betrieb kam. Ein weiterer Vertrag Mitscherlich' mit dem Chemiker Otto Vogel, dem damaligen Leiter der Hann.-Mündener Cellulosefabrik, kam im Mai 1880 zu stande und die Cellulosefabrik des letzeren in Firma Gebr. Vogel zu Zell im Wiesenthal in Baden kam noch im Dezember desselben Jahres in Betrieb.

Im Jahre 1880, oder noch etwas früher, muss auch in Schlesien die Cellulosefabrik eines Herrn O. Mitscherlich bestanden haben, denn im Güntter-Staib'schen Adressbuch 1880 S. 27 ist aufgenommen „Ochlitz b Mettkau. Cellulosefabrik." Herr Güntter-Staib sen. hat später schriftlich verbessert: „Oklitz b. Mettkau. O. Mitscherlich (System A. Mitscherlich)." Ueber diese Fabrik ist dem Verfasser weiter nichts Bestimmtes bekannt geworden, als dass aus ihr wohl der Stoff herrührt, aus welchem Ende 1878 oder Anfang 1879 eine schlesiche Papierfabrik Papier erzeugt hat.

Welchen Vorsprung Ekman um die Zeit 1878 bis 1880 vor Mitscherlich hatte, geht aus des Herrn Kommerzienrat C. Drewsen-Lachendorf neuestem Brief vom 25. Mai 1899 hervor, in welchem er dem Verfasser mitteilt, dass er bereits im Nov. 1878 gute reine Ekman-(Sulfit-)Cellulose selbst besseren Papieren zugesetzt habe.

Digitized by Google

Auf dringenden Wunsch Mitscherlich's habe er im Nov. 1880 eine kleine Probesendung bezogen. Zu einem geringeren Papier verarbeitet, erwies sich die Festigkeit dieser Cellulose als sehr gross, aber dieselbe war so unrein und splitterig, dass er von einem grösseren Bezuge habe absehen müssen.

Ekman-Cellulose sei schon 1878 so rein und weiss gewesen, dass man sie eben selbst zu besseren Schreibpapieren hätte zusetzen können. Nach seinem Urteil habe jedenfalls Ekman eine wirklich brauchbare Cellulose eher hergestellt, als Mitscherlich.

Wenn man als Fachmann*) vorurteilsfrei das um 1878 fertig entwickelte Verfahren und die ersten Einrichtungen Mitscherlich's betrachtet und später Uebung und Erfahrung gewonnen hat, mit diesen Einrichtungen zu arbeiten, so muss man zugeben, dass Mitscherlich die sich gestellte Aufgabe mit verhältnismässig einfachen, vorerst zweckmässigen und genial bemessenen Mitteln löste.

Geradezu undenkbar aber ist es, dass bei nicht vollständigem Kennen der damals hochentwickelten Natronzellstoff-Fabrikation, oder geflissentlicher Vermeidung der Anwendung vieler durch Erfahrung als vorzüglich sich herausgestellter Einrichtungen und Arbeitsoperationen des Natronverfahrens das Mitscherlich-Verfahren in jeder Beziehung vollkommen und nicht verbesserungsfähig gewesen wäre.

Wie bei jeder neuen Industrie zeigten sich im Laufe der Zeit Mängel und Schwierigkeiten, auf die später näher eingegangen werden soll.

Ein besonderes Glück für die neue Industrie war es daher, dass sowohl Rissmüller, als auch die ersten Cessionare Mitscherlich's über die nötigen materiellen Mittel und geistigen Kräfte, über Energie und Ausdauer verfügten, um der bei Uebersetzung kleiner Verhältnisse in grosse auftretenden Schwierigkeiten Herr zu werden.

Die bald bekannt werdenden Leistungen und die sich ergebenden Erfolge der Anlagen in Löhnberg und Zell zogen neue Cessionare wie Simonius-Wangen, C. Vogel-Cham u. a. nach sich.

So wurden die jahrelangen Anstrengungen und die grossen Opfer, die Mitscherlich der Sulfitzellstoffsache gebracht hatte, ihm reichlich gelohnt.

Mitscherlich nahm auch im Auslande Patente und wurde dadurch der Förderer der Sulfitstoff-Industrieen weit über die Grenzen Deutschlands hinaus. Das Richtige traf Mitscherlich für die Ausbeutung seines Patentes in Deutschland auch darin, dass er jedem seiner Cessionare einen bestimmten geographischen Kreis zuteilte, wo nur dieser Cessionar eine Cellulosefabrik seines Systems bauen und Stoff verkaufen durfte. Gerade dadurch wurde die schnelle Mehrung der Fabriken bewirkt, denn bald hatten die Papierfabrikanten die Vorzüge des Mitscherlich-Stoffes gegen Natronzellstoff für gewisse Papiersorten erkannt. Unternehmende Fabrikanten und Geldleute fanden sich, neue Fabriken nach dem Mitscherlich'schen Patent zu bauen.

1881 waren in Deutschland die schon genannten Fabriken Hann.-Münden, Löhnberg, Zell, Ocklitz (?) in voller Thätigkeit; 1882 kamen solche in Remse, Wangen, Alfeld-Gronau, 1883 Alzenau, Merseburg, Rathsdamnitz, Hof, 1884 Winsen, Kehl, Kelheim a. D., Gröditz, Unterkochen, 1885 Sandow, Broich und wohl noch Hoecklingsen in Betrieb.

Nach Erhebungen 1892 waren nach 1885 noch Ettlingen und Schwarza hinzugekommen.

Das waren, wenn nicht noch die eine oder die andere Fabrik übersehen ist, allein 22 Fabriken in Deutschland, welche nach Verfahren Mitscherlich arbeiteten und welche auch nach dem 1883er Falle

*) Verfasser hat seit Anfang der 80er Jahre 10 Jahre als Beamter, Civilingenieur und Sulfitstofffabrikleiter die ersten Leistungen und Fortschritte des Mitscherlich-Verfahrens kennen gelernt und der Sulfitzellstofffabrikation überhaupt stets grösste Aufmerksamkeit zugewendet, nachdem er vorher Natronzellstofffabrikant war.

Digitized by Google

eines Teiles des Patentes dem Dr. A. Mitscherlich noch Abgaben auf ihr Produktionsquantum zu leisten hatten, weil sie ausser dem Patent seine Erfahrungen, die er in seiner Fabrik zu Münden zunächst mündlich, später in einer von ihm verfassten Geheimschrift mitteilte, als Verfahren gekauft hatten. Diese nach Aufkommen anderer Verfahren den Cessionaren Mitscherlich's später recht drückende Tributpflicht führte zu einer Reihe von Prozessen, die bis auf einen wohl noch heute schwebenden zu Gunsten Mitscherlich's entschieden wurden. Diese Tributpflicht ist dann in den erledigten Fällen durch Zahlung von nicht unbedeutenden Abfindungssummen der Cessionare an Mitscherlich in den letzten Jahren aus der Welt geschafft worden.

Dr. A. Mitscherlich hat in den Jahren 1883 bis 1886 viele Patente in Amerika, Frankreich, England, Italien und Oesterreich-Ungarn auf Herstellung von Cellulose genommen, auch beschäftigte er sich weiter mit der Herstellung von Gerbstoffen etc., sowie auch mit der Verwertung der Sulfit-Ablaugen. Er besitzt eine Reihe in- und ausländischer Patente, welche sich auf letztere beziehen; die Papierfabrikanten interessirt besonders der Gerbleim, der unter Mitverwendung von Sulfitlauge hergestellt wird.

Einen neuen Impuls erhielt die Sulfitstoff-Industrie Deutschlands durch Aufkommen anderer Sulfitverfahren. Bei ihrem ersten Auftreten waren sie eine recht fühlbare Konkurrenz, nicht nur für Mitscherlich, sondern auch für seine Cessionare. Aber diese neuen Verfahren brachten auch bedeutende Fortschritte in Herstellung des Stoffes und führten zur allgemeineren Einführung des Sulfitstoffes auch für bessere Papiere.

Ein auch in Deutschland vielfach zur Ausführung gekommenes ist das Ritter-Kellner'sche Sulfit-Holzzellstoffverfahren.

Der Chemiker Herr Dr. Carl Kellner berichtet in der Papier-Zeitung von C. Hofmann Jg. 1885 No. 7 S. 233, wie er schon 1871/72 durch Versehen seines Laboranten Anton Haller Holz statt mit Aetznatron mit Natriumbisulfit, welches zum Regeneriren der braunen Lauge nach dem Tessié du Motay'schen Verfahren dienen sollte, gekocht und einen zwar härteren, aber in der Reibschale verreiblichen, bemerkenswert weissen Stoff erhalten habe. Es sei ihm bei weiterer gründlicher Verfolgung der Sache bald darauf gelungen, sehr schöne Cellulose durch Behandeln mit Calciumbisulfit zu gewinnen.

Durch Einwürfe von anderer Seite zu Gunsten des Natronverfahrens sei er aber vorübergehend starker Gegner des Sulfitprozesses geworden. In Herrn Baron Eugen Ritter habe er dann einen Mann gleichen Strebens gefunden. (Mit demselben hat Kellner den Sulfitprozess neben der Natronstoffherstellung in der Fabrik zu Podgora weiter verfolgt.) Nach achtjähriger (1876 bis 1884) Arbeit seien sie 1885 auf den Standpunkt gekommen, auf dem sie ständen. Unterhandlungen mit Professor Mitscherlich wegen Ueberlassung seiner Erfahrungen hätten sich zerschlagen. Viel Mühe und im Laboratorium durchwachte Nächte hätten sie erspart, wenn sie die Patentschriften Tilghman's früher gelesen hätten.

An gleicher Stelle Jg. 1894 No. 80 S. 2549 und folgend giebt Dr. Carl Kellner die Geschichte des Ritter-Kellner'schen Verfahrens. Er wiederholt den oben gesagten ersten Teil seiner zufälligen Erfindung und sagt, dass er in den Jahren 1878/79 in den Papierfabriken des Baron Ritter in Podgora Gelegenheit gefunden habe, dieselbe zunächst geheim zur Anwendung zu bringen, bis sie erfahren hätten, dass von Schweden aus ein dem ihrigen ähnlicher Stoff in den Handel gekommen sei und dass Herr Professor Mitscherlich einen ähnlichen Prozess propagire.

Erst dann hätten sie 3. Juli 1882 das Oest.-Ung. Priv. No. $\frac{23033}{37191}$ genommen, zunächst nicht, um die Erfindung durch Lizenzen zu verwerten; dazu hätten sie sich erst nach vielen Anfragen entschlossen.

Digitized by Google

Kellner führt nun 1894 folgende 15 Fabriken Deutschlands auf, die das Ritter-Kellner'sche Sulfitverfahren erworben hatten: Aschaffenburg, Waldhof, Kostheim b. Mainz, Okriftel b. Frankfurt a. M., Ziegenhals, Czulow, Egelsdorf b. Friedeberg, Ober-Leschen, Rietschen b. Görlitz, Malmedy, Weissenborn b. Freiberg i. S., Pirna i. S. (Hoesch & Co.), Baienfurt, Wolfach und Cröllwitz.

In Oesterreich-Ungarn giebt er 13, in Norwegen 3, in Canada 3, in Frankreich 2, in Russland 2, in der Schweiz 1 (Oscar Miller in Biberist), in den Niederlanden 1, in Schweden (Skien-Sewell) 1 und in Amerika 1 Boston Mass. an, die für das Ritter-Kellner Verfahren Lizenzen erwarben.

Es ist die stattliche Zahl von 42 Fabriken, die dieses Verfahren annahmen und zumeist vorzüglichen Sulfitstoff und gute Prosperität erzielten.

Die mit dem Ritter-Kellner'schen Verfahren erzielten vorzüglichen Erfolge bezüglich der Reinheit und leichten Bleichfähigkeit der Holzzellstoffe und die meist gute Rentabilität der Anlagen beruhen zu einem guten Teil darauf, dass Ritter und Kellner, gegensätzlich zu Mitscherlich, viele Erfahrungen und Einrichtungen aus der Natronzellstoff-Fabrikation in's Sulfitverfahren hinübernahmen und betreffs Kocher, Kochprozess, Lösungsbereitung, Lösungsbereitungs-Einrichtungen, Stoffzerfaserung, Stoffsortirung und Fertigstellung der Ware ganz wesentlich Anderes schufen, als Mitscherlich.

Dabei soll nicht gesagt sein, dass das Mitscherlich-Verfahren keine Vorteile hatte. Verfasser weiss die verhältnismässige Einfachheit der ursprünglichen Mitscherlich-schen Anlagen u. die vorzüglich festen Stoffe, die erzeugt wurden, hoch zu schätzen.

Die mancherlei Verbesserungen, welche im Laufe der Zeit von den nach Mitscherlich arbeitenden Fabriken eingeführt wurden, haben auch dahin geführt, dass noch heute beide Verfahren fast ebenbürtig nebeneinander bestehen können.

Man hat richtig gekennzeichnet, dass im allgemeinen beim Langsamkochen (Mitscherlich) ein mehr leinenähnlicher, fester Stoff, beim Schnellkochen (Ritter-Kellner) ein mehr baumwollähnlicher, leichter bleichbarer Stoff erzielt wird, doch hat man es unter Anwendung besonderer Kunstgriffe heute in der Hand, mit beiden Verfahren in der Qualität des gewonnenen Stoffes zu variiren.

Wenn die Herren Baron Ritter und Dr. Kellner um die Gründung der Sulfitstoff-Industrie in Oesterreich-Ungarn besondere Verdienste haben, so hat doch auch die deutsche Sulfitstoff-Industrie nicht nur an Fabrikzahl, sondern auch an qualitativer Leistung und vorteilhaften Verbesserungen viel gewonnen und wir dürfen froh sein, dass nach dem Mitscherlich-Verfahren auch dieses Ritter-Kellner'sche Verfahren von den deutschen Unternehmern angenommen wurde und so ausgezeichnete Früchte trug, wie sie in den einzig dastehenden Leistungen Waldhof's mit einer Jahresproduktion von über 46 000 t Stoff allem voranleuchten.

Dem Geschichtsforscher muss also das Aufkommen des Ritter-Kellner-Verfahren recht segensreich für die deutsche Sulfitstoff-Industrie überhaupt erscheinen. Auch die Cessionare Mitscherlich's haben dabei Nutzen gehabt, denn man hat Vervollkommnungen, Verbesserungen und Ersparungen einführen müssen, auf welche man wahrscheinlich nicht ohne weiteres, oder doch erst viel später gekommen wäre. Auch hat das Ritter-Kellner-Verfahren die Einführung des Sulfitstoffes zu fast allen, auch den feinsten Papiersorten ermöglicht.

Man unterscheidet noch andere Verfahren zur Sulfitstoff-Herstellung.

So hatte D. O. Francke zu Mölndal in Schweden seit etwa 1878 eine Sulfitzellstofffabrik und nahm 1881 französische und englische Patente auf sein Verfahren. Als Aufschlussmittel benutzt auch er eine Calciumbisulfitlösung; die Kocher sind cylindrische liegende, werden langsam gedreht und mit direktem Dampf auf 3,5 Atm. Ueberdruck geheizt. In 12—17 Stunden

Digitized by Google

soll es möglich sein, eine Kochung zu beenden.

Das Graham'sche Verfahren (Englische Patente 5365'68 vom 10. Nov. 1883) unterscheidet sich im Kochprozess insofern, als man zunächst eine einfach schwefligsaure Lösung einer beliebigen Base (Magnesia, Natron etc.) in den Kocher bringt und, nachdem die Luft und Kohlensäure aus dem Kocher entfernt sind, gasige schweflige Säure oder eine Lösung der schwefligen Säure in den Kocher pumpt. Die Kocher sind cylindrische, aufrecht feststehende und mit Dampfmantel versehene.

Flodquist in Gothenburg (Engl. Patent 4356 vom 11. Sept. 1883) gewinnt eine 5° B. starke Kochflüssigkeit, indem er die schweflige Säure in zwei Türmen teils über benetzte Kalksteine, teils über entfettete, benetzte Knochen leitet. Er erhält ein Gemisch von schwefligsaurem und phosphorsaurem Kalk und nebenbei Leimgut zur Leimgewinnung. Er kocht das Holz in drehbaren, innen verbleiten Stahlkochern.

Das Verfahren Picket in Genf und Brélaz in Lausanne, D. R. P. No. 26331 vom 23. Mai 1883, beruht auf der Behandlung des Holzes mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure. Die Gefahren, welche infolge progressiver Steigerung des Druckes der schwefligen Säure bei Ueberschreitung niederer Temperaturen entstehen und das Rotwerden des Stoffes sind diesem Verfahren für die praktische Anwendung aber hinderlich geworden.

Abgesehen von letzterem Verfahren haben auch die Francke-, Graham- und Flodquist'schen Verfahren gegen Ekman, Mitscherlich und Ritter-Kellner neue Momente aufzuweisen, sei es in Maschinen, Einrichtungen oder Verfahrungsweisen; sie sind aber mehr im Auslande eingeführt und ein näheres Eingehen an dieser Stelle erscheint unnötig.

Hervorgehoben mag noch sein, dass der mehrfach erwähnte Dr. Carl Kellner mit dem D. R. P. 46032 von 1887 und 60616 von 1890 auch die Möglichkeit der Herstellung des Holzzellstoffes unter Anwendung des elektrischen Stromes gezeigt hat.

Von einer grösseren praktischen Anwendung dieses Prinzips ist aber bisher nichts zur öffentlichen Kenntnis gekommen.

Um die Entwicklung der Zellstoff-Industrieen und den heutigen Stand derselben zunächst in Deutschland leichter zu übersehen, diene umstehende Tabelle.

Diese Tabelle zeigt deutlich, wie die Zahl der deutschen Strohstofffabriken in dem betrachteten Zeitraum 1875 auf dem Maximum stand und bis 1885 langsam, um 1890 aber schnell abnimmt. In der gleichen Zeit steigt die Zahl der Holzzellstofffabriken und schnellt zwischen 1880 und 1885 auf fast das Vierfache. Dann wächst sie bis 1898 stetig weiter.

Man darf indes nicht folgern, dass die Strohzellstoff-Produktion Deutschlands von 1875—1898 stetig abgenommen hat. Der Vorgang ist einfach der, dass kleine, ungünstig gelegene Betriebe eingegangen sind, während andere günstig gelegene, vorzüglich geleitete Fabriken ihre Produktion verdoppelt und vervielfacht haben, und 1898 von 30 Fabriken bedeutend mehr Strohstoff erzeugt wurde, als 1875 von 47 Fabriken, oder 1885 von 45 Fabriken.

Bei der Holzzellstoff-Fabrikation ist ausser der ersten langsamen Steigerung anfangs der 80er Jahre, der weiteren plötzlichen und schliesslich wieder mehr stetigen Zunahme der Anlagenzahl noch eine progressiv vergrösserte Leistungsfähigkeit vieler Einzelwerke, besonders der Sulfit-Holzzellstoff-Fabriken, hinzugekommen, so dass diese Industrie heute (1899) in der Jahresproduktionsmenge fast auf der Höhe der Holzschliff-Industrie angekommen sein dürfte und die Strohstoff-Fabrikation weit hinter sich gelassen hat.

Der belebende Einfluss auf die Holzzellstoff-Industrie geht für Deutschland unzweifelhaft zunächst von Mitscherlich und seinen ersten Cessionaren, später auch von den Sulfitzellstoff-Fabrikanten, die nach Ritter-Kellner-Verfahren arbeiteten, aus. Dabei tritt die in den 70er Jahren

Digitized by Google

Statistik der Entwicklung der Zellstoff-Fabrikation
in Deutschland nach den Adressbüchern
des Herrn Güntter-Staib, Biberach-Riss, Württemberg.

Staat, resp. Provinz	1875		1880		1885		1893		1898	
	Strohst.	Holzzst.	Strohst.	Holzzst.	Strohst.	Holzzst.	Strohst.	Holzzst.	Strohst.	Holzzst.
Baden	2	—	2	—	2	6	—	7	—	7
Bayern	2	1	3	1	4	7	4	6	2	7
Elsass-Lothringen	—	—	1	—	—	—	—	—	1	1
Grossherzogt. Hessen	2	—	3	—	—	—	—	—	2	1
Preussen: Brandenburg, Pommern, Posen, Ost- u. Westpr.	5	3	3	4	2	7	—	8	—	8
Preussen: Hannov., Schlesw.-Holst.	4	—	5	1	4	4	4	3	6	3
Preussen: Hessen-Nassau	1	—	2	1	2	5	2	4	1	4
Preussen: Rheinprovinz	4	2	4	2	4	5	4	3	4	4
Preussen: Westfalen							—	4	—	6
Preussen: Sachsen	4	1	2	2	1	3	2	3	3	3
Preussen: Schlesien	6	1	6	2	4	9	2	12	2	10
Königr. Sachsen	10	2	10	2	11	6	8	8	8	9
„ Württemberg	3	2	3	1	2	5	—	4	—	4
Uebrige Staaten	4	1	2	—	9	1	8	5	1	4
Zusammen	47	13	46	16	45	58	34	67	30	71

grundlegende Natron-, später Sulfat-Holzzellstoff-Fabrikation in den 80er Jahren mehr und mehr in den Hintergrund; von den wenigen alten Natronzellstoff-Fabriken verschwinden einige ganz, andere werden in Sulfitzellstoff-Fabriken umgewandelt.

Für eine richtige Abwägung der Bedeutung des Strohes und Holzes in der deutschen Papierindustrie ist aber das bereits in der Rohstofflehre II. A. S. 20 Gesagte zu berücksichtigen, dass neben dem gebleichten Strohstoff, von dem hier eigentlich nur die Rede ist, und der heute von 30 Fabriken mit etwa 90 Kochern in einem Quantum von etwa 40000 t jährlich in Deutschland erzeugt werden dürfte, in etwa 100 Papier- und Pappenfabriken noch ungebleichter, gelber Strohstoff und ein halbfertiger (mit Soda und Kalk gekochter), hellgelber Strohstoff in ordinäre gelbe Stroh-Papiere und -Pappen, sowie in Strohseiden-, Flaschen- und Frucht-Einwickel-Papiere umgewandelt wird. Das Quantum des letzten Stoffes ist schwer zu bestimmen, doch dürfte es 70—90000 t jährlich erreichen.

In obiger Tabelle sind nur diejenigen Strohstoff-Fabriken berücksichtigt, welche gebleichten Strohstoff erzeugen.

Das Erzeugungsquantum an Holzzellstoff, l. A. dieses Werkes S. 36, auf 250000 t angenommen, dürfte in den letzten 3 Jahren wieder bedeutend gestiegen sein und heute etwa 300000 t proJahr erreichen, welche Ziffer am besten die enorme Bedeutung der Holzzellstoff-Fabrikation für die moderne Papierindustrie in Deutschland zeigt.

Das Produktionsquantum einer der 71 deutschen Holzzellstoff-Fabriken würde darnach pro Jahr durchschnittlich 4200 t überstiegen haben, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Leistungen der Fabriken bei uns von 46333 t (Waldhof) bis herab auf 600 t pro Jahr schwanken.

Digitized by Google

Die Kocherzahl aller Holzzellstoff-Fabriken in Deutschland lässt sich etwa auf 300 Stück schätzen, so dass bei uns auf den Kocher durchschnittlich 1000 t Zellstoffproduktion jährlich kommen.

Nach Güntter-Staib's neuestem Adressbuch XVIII. Auflage 1899/1900 ergiebt sich, dass nur noch 8 Natron- resp. Sulfatzellstoff-Fabriken in Deutschland existiren. 25 Firmen bekennen sich als nach Mitscherlich-, nur 7 als nach Ritter-Kellner-, 1 als nach Francke-Flodquist-Verfahren arbeitend.

Von den übrig bleibenden 30 Firmen, die sich eigenes System nennen, oder ihr Verfahren ungenannt lassen, haben, wie wir auf der Aufstellung Dr. Kellner's S. 28 ersehen, mehrere ursprünglich das Ritter-Kellner'sche Verfahren benutzt, oder sie haben von verschiedenen Verfahren etwas angenommen, auch wohl besondere Veränderungen oder Verbesserungen zur Anwendung gebracht.

Jedenfalls befinden wir uns gegenwärtig in einer Periode, wo man Verfahren und Einrichtungen nicht mehr streng nach den einzelnen Systemen festhält, sondern das für die jeweiligen Verhältnisse nach der Lage, nach der Holzart, nach der gewünschten Stoffqualität etc. das Bestbewährte oder Besterscheinende wählt.

Dieser Zug nach freier Wahl des Systems, oder der beliebigen Combination der bewährten Einrichtungen und Arbeits-Methoden aus verschiedenen Verfahren ist in Skandinavien und Amerika noch stärker hervortretend.

Ziehen wir unsere Nachbarländer in Europa sowie Amerika bezüglich der Produktionskraft in Vergleich, so ergiebt zunächst das Güntter-Staib'sche Adressbuch 1899/1900 II. Abteilung, dass in Oesterreich-Ungarn nur 4 Strohstoff-Fabriken, in der Schweiz keine solche existiren. An Holzzellstoff-Fabriken haben erstere Länder 36 mit 134 Kochern und 90000 t Zellstoffproduktion jährlich, letztere 7 Fabriken mit 20 Kochern.

Schweden hatte 1897 16 Natron- und Sulfat-, 28 Sulfit-Holzzellstoff-Fabriken, während Norwegen deren 4 resp. 14 hatte.

Nach 1897er Erhebungen bestanden in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika folgende Zellstoff-Fabriken mit folgenden Tagesproduktionen Holzzellstoff:*)

Provinzen	Anzahl der Fabriken	t (2000 engl. Pfund) lufttrocken
Kolorado . . .	1	8
Connecticut . .	1	15
Delavare . . .	1	30
Indiania	1	40
Maine	12	357
Maryland . . .	4	30
Massachusetts .	3	37½
Michigan . . .	4	55
New-Hampshire .	4	215
New-York . . .	16	390
Ohio	3	33
Oregon	2	18½
Pennsylvanien .	9	187
Süd-Carolina . .	1	5
Vermont . . .	1	30
Virginia	1	20
Washington . .	1	7½
West-Virginien .	2	70
Wisconsin . . .	10	176½
Summa	77	1725 = 1565 t (deutsch)

Die Vereinigten Staaten dürften also 1897 an Holzzellstoff 469500 t erzeugt haben und gegenwärtig auf etwa 500000 t Produktion angekommen sein.

Für 1897 ist vermerkt, dass etwa 332000 t davon Sulfit- und 137500 t Natronstoff waren.

Ueber die allmähliche Entwicklung der Zellstoff-Industrie in den Vereinigten Staaten von Amerika wird angegeben:

*) Güntter-Staib's Wochenblatt 1898 S. 3315/17.

Digitized by Google

Jahr	Zellstoff in t = 907 kg pro Tag	Zellstoff t (deutsch) pro Jahr
1881	160	43 500
1885	294	80 000
1890	556	151 300
1891	772	210 100
1892	868	236 200
1893	1105	300 700
1894	1263	343 700
1895	1479	402 400
1896	1709	465 500
1897	1725	469 500

Von diesen amerikanischen Fabriken sollen 1897 6 Natronzellstoff- und 8 Sulfitzellstoff-Fabriken mit einer Tagesleistung von 160 t Natronstoff und 442 t Sulfitstoff nach Grossbritannien, Japan, Belgien, Frankreich, Deutschland, Italien, Dänemark, Schweden, Norwegen, Mexiko, Brasilien, Chile und Peru bereits grössere Mengen Stoff exportirt haben. Selbstverständlich wohl nur einen Teil dieser obigen Tagesproduktion.

Aus der ersten Tabelle über Fabrikzahl und Tagesleistung (S. 31) ergibt sich übrigens, dass durchschnittlich von den 77 Zellstofffabriken der Vereinigten Staaten eine Fabrik 6097,4 t (deutsch) Zellstoff jährlich leistet. Die Grenzen liegen zwischen 1360 t (Neu-Carolina) und etwa 14 680 t (Durchschnitt von 4 Fabriken in New-Hampshire).

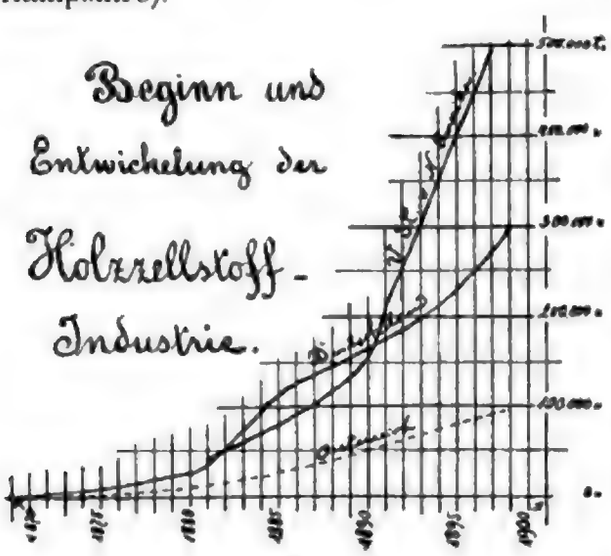


Fig. 1.
Beginn und Entwicklung der Holzzellstoff-Industrie.

Verschaffen wir uns, ähnlich wie dies III. A. Holzschliff S. 220 für die Produktion der Holzschleifereien Amerikas, Deutschlands und Oesterreichs geschehen ist, ein ungefähres, leicht übersichtliches Bild der Entwicklung der Holzzellstoff-Industrieen dieser Länder, so kommen wir nach Vorstehendem zu Fig. 1.

Es mag zugegeben werden, dass die statistischen Ausweise nicht vollständig zuverlässig sind, immerhin lassen sie doch erkennen, dass Deutschland von 1882 bis 1890 mit seiner Mengenleistung an Holzzellstoff den Vereinigten Staaten voraus war, nach 1890 aber nicht Schritt halten konnte, dies um so weniger, wenn die gegenwärtig schon ganz bedeutende Leistung Kanadas mitgerechnet würde, was hier unterblieb.

Das im vorigen Abschnitt III. A. S. 221 schon Gesagte, dass die Vereinigten Staaten die etwa 19fache Grösse Deutschlands repräsentiren, berücksichtigt, ergibt aber doch, dass unsere Holzzellstoff-Industrie, auf die Landesfläche bezogen, über 10fach so leistungsfähig ist, wie die der Vereinigten Staaten.

Darauf kommt es indessen für die Stellung auf dem Weltmarkte wenig an. Die wirkliche Menge des in einem für den Export bequem gelegenen Lande erzeugten Stoffes wird für die anderen Länder zu einer schweren Gefahr, wenn ersteres mehr produzirt, als es verbrauchen kann.

Es liegt also die Möglichkeit vor, dass die in den letzten Jahren für Deutschland schon verloren gegangenen Exportgebiete für Stoff und Papierfabrikate sich mehren werden, und dass wir in absehbarer Zeit nur noch infolge Vorzüglichkeit und verhältnismässiger Billigkeit unserer denkbar am höchsten veredelten Ganzfabrikate die anderen, durch die Verhältnisse mehr begünstigten Konkurrenten auf dem Weltmarkt werden schlagen können.

Eine Existenzfrage geradezu für die stark produzirende Holzzellstoff-Industrie Deutschlands ist es, dass wir vom einheimischen Markte durch entsprechende

Digitized by Google

Zölle die Erzeugnisse günstiger produzierender Nationen ausschliessen, und dass wir uns bemühen, alle für unsere Papier- und Pappenindustrie nötigen Zellstoffe nach vorteilhaftesten Methoden in geeignetster Qualität aus den Rohstoffen (Stroh und Holz), welche unser Vaterland hervorbringt und die wir billig kaufen können, zu gewinnen.

Es gilt also, Verbesserungen der Fabrikationsverfahren selbst zu machen, den von Anderen gefundenen Fortschritten schnellstens zu folgen und in angebrachter Sparsamkeit und im wirtschaftlich vorteilhaften Fabrizieren es zur Meisterschaft zu bringen.

Nachträge (1902—1904 verfasst).

Vorstehende Geschichte hat verschiedentlich Zu- und Widersprüche erfahren.

Letztere bewegten sich in mehrfach genau gegensätzlichen Auffassungen und Behauptungen, so dass eine gründliche umständliche Nachprüfung des früher Gesagten und Beschaffung von Beweisen für den wahren Tatbestand notwendig erschien.

In Nachfolgendem bringe ich Beweise für Richtigkeit des vorstehend vor 4½ Jahren Geschriebenen und mancherlei Ergänzungen der Geschichte und hoffe damit manchen gerechten Forderungen nachgekommen und anderen inzwischen verlautbarten unrichtigen Auffassungen und Meinungen im Interesse der Wahrheit und Klarheit der Geschichte der Zellstofffabrikation begegnet zu sein.

Allgemeines.

Der Ausspruch des Professor Dr. J. Wiesner in Wien:

»Die Chinesen sind als die Begründer der jetzt zur Herrschaft gelangten »Cellulosefabrikation« zu betrachten; denn das seit altersher von ihnen geübte Verfahren, durch Mazeration von Rinden und anderen Pflanzenteilen Fasern zu gewinnen, beruht auf demselben Prinzipe, wie die Verfahren zur Erzeugung von »Cellulose«, nämlich darauf, die Einzelzellen aus dem Verbande der Pflanzengewebe durch chemische Mittel zu lösen«

hat ja seine vollkommene Richtigkeit, aber die Mittel, die den Chinesen vor etwa 1500 Jahren ermöglichten, aus von der Natur gegebenen, sehr leicht aufschliessbaren, vorzüglich für Papierherstellung geeigneten Rohstoffen verhältnismässig reinen Zellstoff zu erzeugen, reichen keineswegs zu, um reifes europäisches Stroh, Laubholz oder Nadelholz chemisch so aufzuschliessen, wie es zur Gewinnung einer bleichbaren Cellulose notwendig ist.

Wir haben, und das wird gewiss Wiesner durchaus zugeben und keineswegs bestritten haben wollen, einen Unterschied zwischen der Cellulosefabrikation der Chinesen im 4. und 5. Jh. n. Chr. und der europäischen im 19. Jahrhundert zu machen.

Betrachten wir die letztere, so liegt nach den Darlegungen in vorstehender Geschichte (S. 1—32) klar zu Tage, dass die Natron-Strohzellstofffabrikation in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts alle Grundlagen für die moderne Zellstofffabrikation überhaupt geschaffen hatte und dass die in den 50er Jahren des 19. Jahrhunderts versuchte Natron-Holzzellstofffabrikation auf der für den Aufschluss des Strohes schon bewährten Methode beruhte.

Es ist nun neuerdings in Zweifel gezogen worden, ob überhaupt die Amerikaner und Engländer vor den Deutschen (vor 1872) Nadelholz in guten bleichbaren Papierstoff umgewandelt hätten. Es wird vielmehr behauptet, man habe im Auslande nur

Digitized by Google

Stroh und Laubholz in Zellstoff, letzteres sogar nur in schlechten braunen unbleichbaren Stoff, umzuwandeln verstanden.

Es lassen sich aber heute noch genug Beweise erbringen, dass derlei Zweifel grundlos sind.

Die amerikanischen Patente Nr. 1448 und 1449* von William F. Ladd in New-York, Stadt, und Morris L. Keen in Philadelphia, Bevollmächtigte von Charles Watt und Hugh Burgess in London, England, geben kurz die Verlängerungen des am 19. August 1853 eingereichten, am 18. Juli 1854 erteilten Patentes wieder:

Verbesserter Stoff aus Holz etc. zur Herstellung von Papier.

Ansprüche: Erstens das Verfahren zur Behandlung von Holz oder anderen vegetabilischen Substanzen durch Kochen in einem Alkali unter Druck als ein Verfahren oder Vorbereitungsverfahren Stoff für die Papierfabrikation aus solchen Hölzern oder anderen vegetabilischen Substanzen herzustellen, wie beschrieben.

Zweitens das Verfahren zur Behandlung harziger Hölzer durch Kochen in einem Alkali unter Druck und Behandlung des Produktes mit Chlor und seinen Verbindungen mit Sauerstoff zur Herstellung von weissem Stoff für die Fabrikation aus solchen Hölzern, wie beschrieben.

Die Erfinder Watt und Burgess unterschieden also von Anfang an streng Holz im allgemeinen und harzhaltiges oder Nadelholz.

Nach Hofmann**), einem genauen Kenner der amerikanischen Papierindustrie-Verhältnisse (vor und um 1870) haben die Amerikaner Ladd und Keen 1860 in Royersford (Pennsylvanien) angefangen, Papier aus Holz zu erzeugen. Ihre Erfolge und stetigen Verbesserungen führten 1865 zur Bildung der American Wood Paper Co., die mit 2000000 Mk. in Manayunk bei Philadelphia eine grossartige Anlage zur Erzeugung von Holzzellstoff schuf.

Nach Hofmanns Beschreibung arbeitete man in Manayunk nach ganz rationellem Verfahren gebleichten Holzzellstoff.

Benjamin C. Tilghman, der Erfinder des Sulfitholzzellstoffes, gab 1869 seine in Manayunk durchgeführten und gelungenen Versuche in grossen Apparaten auf, weil er bezweifelte, Sulfitstoff billiger als Natronstoff herstellen zu können.

Hofmann sagt in seinem Handbuche, I. Aufl. S. 501, wörtlich:

»Der in beiden Fabriken der American Wood Paper Co. zu Manayunk und Royersford erzeugte Pappelholzpapierstoff zeichnet sich durch Weisse, Reinheit und weiche, schwammige Fasern aus. Die in Manayunk täglich erzeugten 11—14000 kg weissen Stoffs werden mit einem kleinen Zusatz von Hadern zu mittleren Schreib- und Druckpapieren verarbeitet. In Royersford wird auch ein hübsches Briefumschlagpapier aus Holzzellstoff allein oder mit Papierspänen gemischt angefertigt. Die Fasern der Pappel oder richtiger der Liriodendron sind zwar sehr schön und brauchbar, aber so schwach, dass man es häufig in Manayunk für nötig hält, den erzeugten Papierstoff durch Zusatz von etwas Fichtenstoff mehr Festigkeit zu geben, obwohl die Gewinnung des Zellstoffs aus Fichtenholz schwieriger, und durch Mehrbedarf von Soda kostspieliger ist.«

Auf neueste Anfrage (1904) beim Bürgermeister von Philadelphia wird durch dessen Gewährsmann, der die ersten Anfänge der Holzzellulosefabrikation in Manayunk und Royersford kennt, bestätigt, dass auch schon in der ersten Zeit neben Pappelholz etwas Fichtenholz (Spruce) verarbeitet wurde. Versucht hatte man damals schon alle möglichen Hölzer.

Die tatsächlich stattgehabten Erfolge

*) Report of the Commissioner of patents for the year 1863. Arts and manufactures. Vol I Washington, Governement Printing office 1866, Seite 862 63.

**) C. Hofmann. Handbuch der Papierfabrikation I Auflage. Berlin 1875. Jul. Springer's Verlag, S. 498—502.

der Amerikaner blieben nicht unbeachtet, sie waren 1866 u. a. auch Ursache des Baues der Holzzellstofffabrik Conemills bei Lydney in England durch F. B. Houghton, sie veranlassten ferner G. Sinclair in Schottland zur Entnahme seines englischen Patentes Nr. 3193 (man vergleiche vorn Seite 5 und 6). Die Nachrichten erreichten naturgemäss auch Skandinavien, Deutschland und Oesterreich und erweckten das lebhafte Interesse der Papierfabrikanten der ganzen Welt.

Der deutsche Papierfabrikant Max Dresel von Dalbke (Lippe) ging 1870 nochmals nach England, wo er sich schon früher längere Zeit kaufmännisch beschäftigt hatte, um sich über die Cellulosefabrikation zu informieren. Er kam aber sehr enttäuscht von dort zurück und arbeitete selbständig an einem eigenen Verfahren weiter.

Im Jahre 1871/72 wurden mehrere Cellulosefabriken projektiert, resp. gebaut.

M. Dresel baute seine Fabrik in Dalbke (Lippe) nach eigenem Verfahren, sie kam Mitte Oktober 1872 in Betrieb. Er hatte erst stehende, dann aber mit Erfolg einen liegenden feuerbeheizten Kocher ausgeführt.

Im Wochenblatt f. Ppf. v 9. Nov. 1872 wird bestätigt, dass Dresel mit seiner Cellulosefabrik mit 20 Ztr. gebl. Stoff Tagesleistung seit Oktober arbeite, die gesandten Muster werden schön weiss und rein befunden; ihm wurde damals die Priorität zugesprochen, wirklich vollkommen weisse, zu den feinsten Papieren geeignete Cellulose hergestellt zu haben. Nach den geschichtlichen Tatsachen bezieht sich die Priorität nur auf den Kontinent.

Moritz Behrend, damals in Coeslin (Pommern), studierte im Frühjahr 1871 in England das Houghton'sche und das Sinclair'sche Verfahren. Er* sah nach seinem jüngsten Berichte an den Verfasser eine Lee'sche Anlage des Mr. Evans in Derby und eine Sinclair'sche in Schottland, in beiden wurde Natronzellulose aus Nadelholz erzeugt. Alle Cellulose wurde gebleicht, man machte nur bessere gebleichte Papiere. Behrend kombinierte und verbesserte daran und stellte in seiner 1871/72 gebauten Fabrik zu Coeslin u. a. einen Porionofen auf und kam im Herbst 1872 in Betrieb.

Der Chemiker Albert Ungerer in Wien hatte Laubholz und Nadelholz im Laboratorium mit Aetznatronlaugen aufgeschlossen und nahm am 11. August 1871 sein erstes österreichisches Patent auf sein so rationell scheinendes Diffusionsverfahren. Er behandelte von Anfang an nach dem Vorbilde der Amerikaner Laubholz mit schwächeren Laugen und Nadelholz mit stärkeren Laugen.

Ungerer erwarb 1872 weitere Patente in Sachsen, Württemberg, Baden und England.

Er bestellte im Juli und August 1872 die Maschinen etc. für die Fürstlich Liechtenstein'sche Cellulosefabrik Leopoldstein in Steiermark, die im Mai 1873 in Betrieb kam. Es wurde Nadelholz verarbeitet.

Ungerer's Verfahren kam nur vereinzelt zur Blüte und ist immer mehr zurückgetreten.

Am 2. November 1872 bieten im Wochenblatt f. Papierfabrikation James A. Lee und dessen Vertreter für Deutschland C. M. Rosenhain, Berlin, Auguststr. 26* ihre Dienste zur Errichtung von Cellulosefabriken an, die Stoff für feinste Papiere erzeugen. Rosenhain erbietet sich, Liebhabern Fabriken zu zeigen, die schon längere Zeit im Betriebe waren. Es gelang Lee und Rosenhain, Verträge mit Liebhabern in Alt-Damm, Danzig, Oldesloe und Wolfswinkel abzuschliessen. (1873 half Verfasser beim Bau einer Cellulosefabrik System Lee in Wolfswinkel.)

Lee hatte auch nach einem Bericht des Wochenblattes vom 23. Januar 1873 eine Cellulosefabrik für Graf Loewenhaupt und Capitän v. Post in Wermbohl (Schweden) in Betrieb gebracht; diese war 1871 beschlossen und 1871/72 erbaut. Vier weitere Fabriken waren damals in Schweden (nach gleicher Quelle) im Bau. Auch hier kann

* Der Herr Kommerzienrat M. Behrend, Berlin.

* Rosenhain war auch Vertreter der Firma K. & Th. Möller in Brackwede (Westf.

Digitized by Google

nur von Nadelholzverarbeitung die Rede gewesen sein.

Sinclair und John Mc. Nicol. Es liegen vor mir deutsche Prospekte vom 1. April 1872 für Anlagen zur Erstellung chemischer Ganzmasse aus Holz von John Mc. Nicol, wovon er den Rohmaterialverbrauch angibt und Einrichtungen für 50 bis 60 Ztr. weisse trockene Holzmasse pro Tag erbietet. In Mont-Saint-Guibert sei ein Sinclair'scher Apparat in Tätigkeit einzusehen.*

Mit der Jahreszahl 1873 besitze ich einen in Wien auf reinem chemischen Holzstoff gedruckten weiss und wohl erhaltenen Prospekt ausführlichen Inhalts von John Mc. Nicol, Glasgow (Schottland). Als Rohmaterial wird Tannen- und Fichtenholz neben Stroh, Laubholz etc. ausdrücklich genannt.

Laut mir vorliegendem Vertrag vom 27. März 1873 kaufte die Aktiengesellschaft für Maschinenpapierfabrikation zu Aschaffenburg das Dresel'sche Verfahren und die Maschinen etc., welche teilweise die Holter Eisenhütte zu liefern hatte. Gleich darauf kamen gleiche Abkommen Dresels mit Klein-Rückerswalde bei Annaberg in Sachsen und Walkiakosky in Finnland zu stande. An beiden Stellen wurde auch das Dresel'sche Verfahren eingeführt und die Einrichtungen teilweise von der Holter Eisenhütte geliefert.

Auf der Wiener Weltausstellung 1873 erregten die Dresel'schen Holzzellstoffe und daraus gefertigte Papiere das grösste Aufsehen unter den Fachleuten. Auch Mc. Nicol hatte diese Ausstellung beschickt, und Dresel wie Nicol waren persönlich in Wien, um ihre Dresel'sche und das Sinclair'sche Verfahren Liebhabern anzubieten.

In der Internationalen Ausstellungs-Zeitung vom 19. Sept. 1873 hebt Dr. A. Rudel aus Dresden das Dresel'sche Verfahren als von grossem praktischen Werte hervor. In einer auf einem Flugblatt abgedruckten Erklärung Rudels bezeichnet sich Dresel als denjenigen, welcher zuerst auf dem Kontinent nach eigenem System für feinste Papiere geeignete Cellulose in grösserem Massstabe gefertigt habe.

Von dem gleichzeitigen Prospekt Nicol's ist oben bereits gesprochen.

Hier ist die Notiz im Wochenblatt Jg. 1873 No. 44 v. 1. Nov. zu bemerken:

Chemischer Holzstoff. Folgende Fabriken haben bis jetzt das System Sinclair-Nicol in Glasgow adoptiert und sind im Bau begriffen:

Felix Schöller & Bausch in Dömitz,
Ed. Hallberger in Salach,*)
Emil Hösch und Schleicher in Düren,
Hasseröder Holzstoff- und Papierfabrik Wernigerode,
Société anonyme de l'Union des Papeteries, »La Hulpe« in Belgien.

Im Wochenblatt 1873 S. 438 sind der Röhrendampfkessel und der stehende Kochapparat für 12—13 Atm. Druck, die Wiedergewinnung (80 pCt. der aufgewendeten Soda) etc. von Sinclair-Nicol flüchtig erwähnt.

Unabhängig von Dresel und Sinclair-Nicol haben sich einige andere Cellulosefabriken entwickelt. Die Cellulosefabrik Wiborg in Finnland, deren Alter ich freilich nicht ermitteln konnte, hatte drehbare Kugelkocher, die von einem sie umspülenden Koksfeuer direkt geheizt wurden. Der fertig gekochte Stoff wurde in einen Nebenkessel mit der Lauge zusammen abgestossen und dadurch gleich gründlich zerfasert, konnte auch hier bequem entlaugt und gewaschen werden.

Hering, Hahn und Franke gründeten 1872 ihre Cellulosefabrik in Königstein und kamen im Nov. 1873 in Betrieb; sie lieferten 8. Dez. 1873 den ersten Stoff, sie arbeiteten erst nach reinem Natronverfahren dann nach Ungerer, von Ende der 80er Jahre bis heute in 4 Kugelkochern nach dem Dahl'schen Natron-Sulfat-Ver-

*) Sinclair's Kocherpatent 1869 war S. 6 linke Spalte unten erwähnt.

*) Diese Fabrik hat Verfasser, nach mehrjährigem Arbeiten derselben, genau gekannt und Anfang der 80er Jahre in verschiedenen Abteilungen umgebaut.

Digitized by Google

fahren (jährliche Produktion 1600—1700 t). Die Firma wurde 1876 Aktiengesellschaft und ging 1894 in den Besitz der Gebr. Hering über.

Dresel-Dalbke vereinigte sich 1876 mit dem Civilingenieur Rosenhain und gründete mit diesem ein Spezialbureau für Cellulosefabrikation, welches aber nach Ausführung der grossen Anlage in Tarnowitz (O.-Schlesien) wieder einging.

Dresel erwarb auch 1878 das D. R. P. No. 5891 und ein Zusatzpatent auf einen stehenden Kocher mit Heizapparat in einem Nebenofen. Durch diesen bis heute bestens bewährten Kocher wird eine selbsttätige heftige Zirkulation der Lauge durch das Holz erzielt.

Der Geb. Kommerzienrat M. Dresel in Dalbke hat also nach allem, was mir zugänglich war, in Deutschland den ersten gebleichten, für die besten Papiere tauglichen Zellstoff aus Kiefernholz im grossen dargestellt, er verbesserte die von Lee als Modell gekaufte schwerfällige Holzhackmaschine und führte die Holzscheibenzerkleinerungsmaschine ein; er vereinfachte die Houghton'schen komplizierten Kocher, indem er bei Beheizung in freiem Feuer ohne komplizierende Heizrohrsysteme und ohne Rührwerke mit wirksamer Aetznatronlaugenstärke und zweckmässiger Temperatur (resp. Druck) arbeitete; er legte von vornherein auf die Wiedergewinnung der Soda gebührenden Wert und hat als der Begründer und wirksame Förderer der deutschen Zellstoffindustrie zu gelten.

Es waren hierbei von Dresel nicht nur grosse pekuniäre Opfer zu bringen, sondern es musste die Abneigung der Papiermacher gegen den neuen Stoff überwunden werden. Ja, es mussten die Nachteile der gehässigen, unberechtigten Misskreditierung seiner Fabrikate, die sich bis dahin des besten Rufes erfreut hatten, unter schweren Verlusten ertragen werden. Unter Berücksichtigung all dieser einigen Fachgenossen wohl noch bekannten Verhältnisse ist gerade Dresels Verdienst um die Entwickelung der Zellstofffabrikation sehr hoch anzuschlagen.

Dass die Erfolge der Amerikaner als Ausgangspunkt der Zellstofffabrikation überhaupt anzusehen sind, und die geschäftliche, rührige Tätigkeit von Sinclair-Nicol, Lee, Rosenhain, Ungerer, sowie die Energie der ersten deutschen Zellstofffabrikanten das Ihrige an der Entwicklung der Zellstoffindustrie Deutschlands beitrugen, darf auch nicht ausser Acht gelassen werden.

Dass die von Lee und Rosenhain in Danzig, Altdamm, Oldesloe und Wolfswinkel errichteten Cellulosefabriken mit englischen Maschinen und Einrichtungen, sowie auch Aschaffenburg u. a., schwere pekuniäre Opfer kosteten, ehe sie in guten Betrieb kamen, war bereits Seite 7 hervorgehoben.

Verfasser hat von 1875—1884 die Entwickelung und allmähliche Vervollkommnung dieser neuen Industrie mit durchlebt. Er fand 1875 in Altdamm, später aber auch in Aschaffenburg genugsam Gelegenheit, an der technischen Verbesserung und Vervollkommnung des Verfahrens und der Einführung des neuen Stoffes wirksam mitzuarbeiten.

Das vorteilhafte Dahl'sche Sulfatverfahren gab dem Natronverfahren in den 80er Jahren einen neuen Impuls, tritt indes neuerdings gegen das verbesserte Sodaverfahren wieder in seiner Bedeutung zurück.

Es ist zudem augenfällig, dass nach der Entwickelung der Sulfitholzzellstofffabrikation in den 80er Jahren das Natronverfahren in Deutschland sehr an Ausdehnung und Bedeutung verloren hat, wenn auch an ein Aufhören kaum gedacht werden kann, da der Natronstoff für gewisse Papierspezialitäten besonders geeignet ist.

Sulfitholzzellstoff.

Meine S. 12—30 gegebenen geschichtlichen Darlegungen über Erfindung etc. des Sulfitverfahrens haben mir einige Proteste eingetragen. Herr Professor Dr. A. Mitscherlich in Freiburg i. B. führt Ende 1899 bei mir Beschwerde, dass ich seine Verdienste infolge unrichtiger

Unterlagen in ein ungünstiges Licht gestellt habe, er versprach, Beweise für diese seine Behauptung zu liefern, und ersuchte mich, die betreffenden Bogen meiner Geschichte unter Mittragung der Kosten seinerseits zurückzuziehen und durch andere zu ersetzen. Ich wies die Undurchführbarkeit seines Wunsches nach, versprach aber, nachgewiesene Fehler später zu berichtigen. Ich bat um die Nachweise, erhielt sie aber nicht. Mitscherlich schrieb, er wolle die Geschichte seines Verfahrens selbst schreiben. Schliesslich teilte er mir mit, dass er die Arbeit einem Professor einer deutschen Universität übertragen habe. — Der am 4. März 1900 verstorbene Chemiker und Fabrikbesitser O. Vogel in Zell i. W. hatte sich auch früher bitter beschwert, dass ich die Arbeiten der ersten Zessionare Mitscherlichs nicht genügend gewürdigt, dagegen Mitscherlichs Verdienste viel zu hoch gepriesen habe; auch andere ähnliche Vorwürfe liefen ein. — Inzwischen war im Jahrgang 1900 des Wchbl. f. Ppf. mein „Rückblick auf das XIX. Jahrhundert" erschienen. Am 5. April 1900 schrieb Herr Professor Dr. F. Fittica in Marburg (derselbe Herr, der zum Erstaunen der Welt früher nachzuweisen versuchte, dass man Phosphor in Arsen und Antimon verwandeln könne. Chem. Ztg. 1900. No. 45 etc.) an die Redaktion des Wochenblattes, sie möge die Auffassung Kirchners der Priorität Ekmans als Sulfitstoffhersteller berichtigen, denn, heisst es wörtlich: „Die Anwendung von Magnesiumsulfit fällt unter das Patent Mitscherlich, da dieser die Verwendbarkeit von schwefligsauren Salzen im allgemeinen neben Calciumsulfit im besonderen schon betont hatte." Auf diese Behauptung, die den Standpunkt früherer irrender Gutachter vertritt, beschaffte ich die beglaubigten Dokumente als Nachweis für Ekmans Priorität, welche längere Zeit in Chemnitz unter öffentlicher Aufforderung zur Einsichtnahme bereit lagen. Ich teilte ausserdem die Hauptergebnisse meiner Bemühungen im Wochenblatt Jg. 1900 S. 2150/53 mit. Ein Beweis des Gegenteiles ist nicht erfolgt, nur hat Fittica alle vorne S. 15–18 gegebenen Nachweise der Güte des Ekman-Stoffes ignoriert, von den S. 18 aufgeführten 12 Ballen Ekman-Stoff die schon 20. Sept. 1875 an C. Griebert in Stettin gingen, nichts erwähnt und überhaupt versucht, Magnesiumsulfitstoff als etwas anderes darzustellen, als er ist. — Er ist eben einfach „Sulfitstoff"! — Auf einen gutgemeinten bescheidenen Nachruf beim Ableben des um die Entwickelung der Zellstoffindustrie so hochverdienten O. Vogel am 10. März 1900 im Wbl. S. 960 folgte eine in solchem Falle unerwartete Berichtigung Mitscherlichs v. 19. Mai S. 1939 desselben Blattes. Im Juli 1902 erschien auf 47 Druckseiten eine Schrift: „Geschichte der Sulfitzellstoff-Fabrikation von Dr. F. Fittica, Prof. der Geschichte der Chemie in Marburg. Leipzig, Verlag S. Hirzel"; diese Schrift setzt allem, was versucht worden ist, die Verdienste Anderer um die Sulfitzellstoffindustrie zu verdunkeln, die Krone auf, sie sucht nicht ohne Geschick entgegen den Tatsachen den Leser zu irrigen Auffassungen zu führen. Sie gibt nicht Tilghman die ihm zustehende Ehre, der Erfinder eines neuen Grundprinzipes (des Sulfitverfahrens) zu sein, das Ekman, Mitscherlich u. A. annahmen, sondern spricht nur von Nachahmern Mitscherlichs! Diese Schrift fand im Oesterr. Ung. Centralblatt No. 85, v. 10. Dez. 1902, S. 1096/98 eine gebührend zurechtweisende Beurteilung und in der Generalversammlung des Vereins Deutscher Zellstofffabrikanten 4. Dez. 1902 wurde die Schrift als ganz einseitig für Mitscherlich und nicht den geschichtlichen Tatsachen entsprechend verfasst bezeichnet. — Wie kann auch ein Gelehrter, der, ausserhalb der Praxis stehend, die Geschichte dieses Faches nur vom Hörensagen Dritter kennt, über so verwickelt liegende und hartnäckig unrichtig dargestellte Erfindungs- und Entwickelungsfragen einer neuen ihm ferne liegenden Industrie urteilen?

Ich erkläre nun ausdrücklich, dass ich sehr ungerne, und von den verschiedenen Seiten der Parteilichkeit und Unrichtigkeit bezichtigt, es unternehme, den besonders durch die Fitticasche Schrift ganz verschobenen Darlegungen wahre Tatsachen gegenüberzustellen. Ich fühle mich als ernster Geschichtsforscher ohne alle Sonderinteressen der Mit- und Nachwelt, dem In- und Auslande gegenüber dazu verpflichtet. Bin ich doch einer der wenigen Männer, die an den Anfängen und an der Weiterentwickelung der deutschen Zellstoffindustrie praktisch mitarbeiteten und die Vorgänge jahrzehntelang genau verfolgen konnten. Ich vermeine auch, der deutschen Wissenschaft und Grossindustrie bleibe noch genug Ruhm und Verdienst, wenn offen die volle Wahrheit gesagt wird. Wir haben nicht nötig, die Verdienste Anderer zu verneinen!

Es sei nochmals festgelegt, dass der Chemiker B. C. Tilghman seine englischen Patente von 1866/67 durch William Edward Newton, London vertreten liess (vergl. vorn S. 13). Schon im ersten Patente von 1866 (S. 14) hebt der Erfinder die Benutzung der Bisulfite ausdrücklich hervor. Er erwarb damit gesetzlichen Schutz, Spinnfasern und Papierstoff mit Hilfe

Digitized by Google

von Lösungen schwefliger Säure, denen schwefligsaurer oder doppeltschwefligsaurer Kalk oder Sulfite anderer Basen zugefügt sind, herzustellen, und zwar 1) auf das neue Prinzip des Verfahrens, 2) auf die teilweise Wiedergewinnung der schwefligen Säure, 3) auf die Gewinnung der Nebenprodukte aus dem flüssigen Extrakt nach dem Kochen des Holzes.

Tilghman gibt schon 1866 sehr klare, nicht misszuverstehende Anweisungen der Herstellung der Bisulfitlösung, Beheizungsart des Kochers, Kochtemperatur und Kochzeit. Verschafft man sich genau nach Vorschrift (S. 14, l. Spalte, unten) die Flüssigkeit, so zeigt die sich ziemlich klärende Lösung:

4,5450 % Gesamt-SO_2
2,3913 % freie SO_2
2,1537 % gebundene SO_2, (entspr. 4,037 % Ca SO_3).

Man erkennt, dass das eine für Holzkochen wohlgeeignete starke Lösung ist.

Mit der von Tilghman angegebenen Temperatur 127° C haben später wohl die meisten nach Mitscherlich arbeitenden Fabriken fertig gekocht.

6—8 Stunden Kochzeit war ja kurz, aber man hat zu bedenken, dass Tilghman Bewegungsmechanismen im Kocher hatte; auch wird er, um viel schweflige Säure wiederzugewinnen, öfters Gase abgestossen haben, was den Kochprozess sehr beschleunigte.

Tilghman hat übrigens auch noch weitere Patente, so ein preussisches vom 31. März 1867* und ein amerikanisches No. 70485 vom 5. November 1867 genommen.

Das genauere Studium dieser Tilghmanschen Patente bringt demjenigen, welcher Sulfitzellstoff praktisch herzustellen versteht, die ganz bestimmte Ueberzeugung bei, dass die in denselben niedergelegten Vorschriften nur auf Grund vieler wohlgelungener Versuche und scharfer Beobachtungen aufgestellt sein können. Kein Chemiker konnte im Zweifel sein, wie er die Durchführung des neuen Verfahrens zu machen habe.

Aber nicht die Patentschriften allein waren die Bekanntgeber des neuen Grundprinzipes der Sulfitholzzellstoffbereitung Tilghmans. Die Patentregister und die Fachpresse gaben öffentlich Hinweise durch Auszüge der Patente unter Hervorhebung der Verwendung saurer Sulfite. Meine vorstehenden Mitteilungen S. 13 rechte Spalte führen allein drei solche aus The Engineer aus den Jahren 1866/67 auf. Bei meinen Studien fand ich weiter noch folgende:

Annales du génie civil 1867 S. 271: Ce traitement peut se faire en d'une petite quantité d'alcali qui favorise la décoloration et la désagrégation.

Jahresbericht der chem. Technologie von Wagner 1867, S. 660: Durch Zusatz von Alkali wird die Wirkung begünstigt.

Annual report of the Commissioner of Patents for the year 1867, vol. II. p. 1303 (Washington), gibt das Amerikanische Patent No. 70485 v. B.C. Tilghman von 1867; es enthält alle Einzelheiten, wie die englischen Patente.

Bulletin de la soc. chim. de Paris 1867 VIII. p. 137.

Dazu werden noch viele andere Hinweise kommen, die mir nicht zugänglich waren.

Die Versuche, welche die Brüder Tilghman 1867/69 in der Papierfabrik von W. Harding zu Manayunk b. Philadelphia im grossen durchführten, werden ausser von Herrn Martin Schindler (man vergl. S. 15) noch von Herrn Geheimrat C. Hofmann-Berlin* bezeugt. Hofmann berichtet, dass die Fabrik in jenen Jahren teilweise abgesperrt war, weil ein Chemiker aus Philadelphia auf eigene Kosten grosse Apparate aufstellte, um die Herstellung von Zellstoff nach einem neuen Verfahren durchzuführen. Dies war Tilghman! —

*) C. Hofmann. Handbuch der Papierfabrikation II. Auflage S. 1418.

*) C. Hofmann, Handbuch der Papierfabrikation II. Aufl. S. 1420.

Digitized by Google

Die Herrn Hofmann von M. Schindler vorgelegten Sulfitstoffproben, die von Tilghmans Versuchen herstammten, beurteilte Hofmann mit »gut«.

Tilghman hat also nicht nur mit seinen Patenten das neue Grundprinzip aller folgenden Sulfitverfahren aufgestellt, sondern er hat unter Opferung seines Vermögens (80—120000 M.) den ersten Sulfitzellstoff in grossem, mit Blei und auch mit Antimon-Blei ausgekleidetem Kocher unter Anwendung von doppeltschwefligsaurer Kalklösung (vergl. S. 15 l. Spalte) dargestellt. Die Gründe, weshalb Tilghman bezw. die Brüder Tilghman das Sulfitverfahren aufgaben, waren nach späteren eigenen Berichten B. C. Tilghmans folgende: Ihre zur Verfügung stehenden pekuniären Mittel waren erschöpft; durch Fortschritte in der Natronzellstofffabrikation und eingetretenen Preissturz der Soda glaubte man mit dem billiger gewordenen Natronstoff nicht konkurrieren zu können, Tilghman hatte auch das Sandstrahlgebläse erfunden und widmete dieser neuen Erfindung fortan seine ganze Kraft.

Tilghman kochte demnach Holzzellstoff mit Bisulfiten, erschuf und benutzte damit das Grundprinzip seines neuen Holzaufschlussverfahrens und wurde vorbildlich für die Arbeitsmethoden aller nachfolgenden Sulfitverfahren. Dies ist doch den vorliegenden Tatsachen nach einzig und allein wahr und richtig!

Es kann weder das, was im amtlichen deutschen Bericht der Pariser Ausstellung von 1900 über die Erfindung der Sulfitzellstofffabrikation steht, noch das, was Stohmann* und andere nicht genügend unterrichtete Gutachter und Gelehrte, sowie auch neuerdings Fittica**) diesem entgegen gesagt haben, aufrecht erhalten werden! —

*) Muspratt, Chemie bearb. v. Stohmann u. Kerl VI. Sp. 1717, 1739/40.

**) Geschichte der Sulfitzellstofffabrikation Leipzig, Verlag v. S. Hirzel 1902.

Einige Jahre nach Aufgeben der eigenen Erfindung seitens Tilghman ruhte scheinbar die Sache. Die Unternehmer und die Papiertechniker beschäftigten sich mit dem Ausbau und der Verbesserung des Natronverfahrens, welches berufen schien, genügende Mengen guten Hadernersatzstoff zu schaffen.

Die Natronzellstofffabrikanten waren die Bahnbrecher auch für die spätere Sulfitzellstofffabrikation. Sie schafften die Grundlage für die Holzzellstofffabrikation überhaupt, sie überwanden das Vorurteil der Papierfabrikanten und erkämpften sich und dem späteren Sulfitstoff Absatz.

Die Arbeiten Tilghmans waren entgegen anderen Auffassungen durchaus nicht verloren. Seine Erfindung beschäftigte viele Köpfe, so nahm auch am 26. Sept. 1871 A. K. Eaton das amerikanische Patent 119224, mit schwefligsaurem Natron-Zellstoff herzustellen. Ekman hatte vor Mitscherlich Erfolge. Nebenbei gesagt war auch das Dämpfen des Holzes und das nachherige Belaugen im Vakuum, welches später Mitscherlich annahm, J. R. Haskell durch amerik. Pat. No. 63044 v. 19. März 1867 geschützt.

Von dem Chemiker C. D. Ekman aus Kalmar (Schweden) wurden auf mein Ersuchen die beglaubigten Beweisstücke* geliefert, dass er 1873/4 für J. Tompson, F. Bonar & Co. in London, Besitzer der Bergvikmühle in Schweden, Pläne zur Erbauung einer Sulfit-Holzzellstofffabrik ausarbeitete und darauf die Sulfitfabrik Bergvik erbaute, welche vom 3. Oktober 1874 an als erste Sulfitzellstofffabrik der Welt regelmässig Holzzellstoff in grösseren Mengen herstellte, und wurden nach beglaubigten Buchauszügen in den ersten Betriebsjahren folgende Mengen Ekman-Sulfitstoff trocken gedacht geliefert:

1874	348	Ballen	=	31,4 t
1875	5310	»	=	485,5 »
1876	7955	»	=	727,4 »

*) Man lese nach im Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1900 S. 2150/53 und das über Ekman oben S. 15—19 Gesagte.

Digitized by Google

1877	11230	Ballen	= 1026,8	t
1878	9283	»	= 942,2	»
1879	11023	»	= 1119,9	»
1880	12396	»	= 1259,4	»
1881	14084	»	= 1430,9	»
1882	14696	»	= 1493,1	»
	etc.		etc.	

Von der 1875er Produktion gingen 115,9 t nach England, 7,8 t nach Russland, 8,7 t nach Deutschland, 5,1 t nach Holland. 109,7 t waren an schwedische Empfänger durch Versandscheine und Schifferquittungen noch nachweisbar.

Da Tilghman 1866 Kalk-, Magnesia- etc.-Sulfite als gleich wirksam bezeichnet hatte und Ekman Magnesiasulfit anwendete, so arbeitete er nach dem von Ersterem angegebenen Grundprinzip und zwar erzeugte er »Sulfitstoff aus Holz«.

In Bergvik arbeitete Ekman geheim, erst 1881 nahm er das englische Patent No. 3062. In Northfleet (England) arbeitete eine zweite grössere Fabrik nach dem Ekman'schen Verfahren und in Amerika wurde gleichfalls eine Fabrik seines Systems erbaut.

Die erste Anlage in Bergvik hat jüngst (1904) einem neuen Werke Platz gemacht. C. D. Ekman war 5 Monate als Experte in dieser Neuanlage tätig und ist bereits eine nochmalige Erweiterung auf 2000 t Jahresproduktion beschlossen.*

Das Ekman'sche Verfahren hatte in Schweden auch das Flodquist'sche (siehe folgende Seite 47) zur Folge.

Das Verdienst Ekmans um die Entwickelung der Sulfitstofffabrikation ist auch für Deutschland recht hoch anzuschlagen, wenn er auch sein Verfahren zunächst geheim betrieb und bei uns mit seinem 1881er Patent zu spät kam. Er war es, welcher als erster den deutschen Papierfabrikanten in seiner Handelsware einen neuen Papierstoff vor Augen führte und zugänglich machte, der wegen seiner Reinheit und sonstigen vorzüglichen Eigenschaften die allgemeine Aufmerksamkeit auf sich zog und mit seinen 1876 auch in deutscher Sprache erschienenen Vorschriften (man vergl. S. 16 und 17) der Behandlung des neuen Stoffes die Möglichkeit rationeller Verarbeitung bot. Die Papierfabrikanten und Cellulosetechniker gewannen dadurch erhöhtes Interesse an dem neuen Stoff, und die späteren Begründer ähnlicher Verfahren hatten dadurch Anregung, ihre Arbeiten mit erneuten Kräften fortzusetzen.

Die Tilghman-Patente, ferner die S. 16 und 17 erwähnte Anweisung Ekmans in französischer Sprache und seine laut Wochenblatt Jg. 1900 S. 2151 oben ersichtlichen 1876er Stoffsendungen nach Frankreich, die jedenfalls auch die französischen Papierfabrikanten lebhaft interessierten, dürften auch Veranlassung gewesen sein, dass der Franzose Lioud in Bourg-Argental am 12. Februar 1877 (also vor Mitscherlich's D.R.P.) das französische Patent 116996 nahm, »Cellulose unter Benutzung von schwefliger Säure und schwefligsauren Salzen herzustellen«.

Welche Anerkennung der Ekman-Stoff in Deutschland fand, lese man vorn S. 17—19.

Dr. A. Mitscherlich, Professor an der Forstakademie Münden, sagt in der Papierzeitung 1893 S. 1673, dass er die chemischen Prozesse, welche die Verarbeitung des Holzes zum Gegenstande haben, näher verfolgte. Sein Bruder, Oberförster O. Mitscherlich, beabsichtigte 1872 den Bau einer Natronzellstofffabrik.*) Er, Dr. A. Mitscherlich, studierte experimentell im Laboratorium das Natronzellstoffverfahren und suchte nach einem neuen Verfahren, da ihm das Natron-Verfahren nicht passend erschien.

Als billigstes und den Zellstoff sehr wenig zerstörendes Verfahren stellte sich

*) Man vergleiche Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1904, S. 461 und 464.

*) Im Güntter-Staib'schen Adressbuch 1880, S. 27, erscheint O Mitscherlich Cellulosefabrik (System A. Mitscherlich) in Ocklitz b. Mettkau Schlesien. Es kann aber nur vorübergehend eine Versuchsanlage in Ocklitz bestanden haben. Man hat von Leistungen dieser Fabrik wenigstens nichts gehört.

Digitized by Google

das mit einer Lösung schwefligsauren Kalkes heraus. Die Lösung erhielt er anfangs durch Zusatz einer stärkeren Säure zu schwefligsaurem Kalk und später durch Lösung von kohlensaurem oder schwefligsaurem Kalk in schwefliger Säure. Er benutzte somit das Tilghman'sche Grundprinzip.

Tatsächlich hatte indessen der dritte der Brüder, der Hüttenmann Dr. R. Mitscherlich in Darmstadt, welcher mit seinem Bruder Alexander die S. 19 erwähnten Abkommen getroffen hatte, zunächst keine glückliche Hand, weder in seiner kleinen Versuchsanstalt in Darmstadt, wo (nach A. Mitscherlich's eigenen Worten unter des Letzteren persönlicher Aufsicht) am 29. Juni 1874 die erste Kochung Sulfitstoff gemacht worden sein soll, noch bei Keferstein in Sinsleben im Herbst 1874 und bei O. Meissner in Raths-Damnitz 1875 (siehe vorn S. 20—22).

Welche überschwänglichen Vorstellungen und Hoffnungen R. Mitscherlich sich aber von dem inzwischen durch das Luxemburger Patent im Juni 1874, das englische Patent im August 1874*) und das schwedische Patent vom September 1874 gesicherten Verfahren, welches nach dem Wortlaut dieser Patente (siehe vorn S. 20) zu keinen Resultaten führen konnte, machte, geht aus dem Inhalt zweier im Besitze des Verfassers befindlichen Originalbriefe deutlich hervor.

Dr. R. Mitscherlich-Darmstadt schreibt am 21. u. 26. Okt. 1874 an die Firma Kiener Frères in Münster, Elsass. Er bietet sein neues Verfahren, Papierstoff aus Holz herzustellen, an. — In einem kupfernen oder verbleiten eisernen Kocher für 3 Atm Druck will er bei 6 Stunden Zeitverbrauch für Füllen, Kochen, Abkühlen und Herausschaffen des Stoffes Cellulose aus Holz gewinnen; um guten Stoff zu erzielen, gibt er 110° C Kochtemperatur an. Eine Zerkleinerung des Holzes vor dem Kochen sei nicht erforderlich, zum Zerquetschen des Stoffes und Auspressen des Saftes nach dem Kochen brauche man eiserne Walzen mit Kupferüberzug. Um 50 Ztr. Stoff täglich zu produzieren, koste die ganze maschinelle Einrichtung 14000 fl.

Man brauche 10% des Holzgewichtes an Chemikalien zum Preise von noch nicht 1 Fr., dazu kommen Holzkosten 1½ Frs, so dass der fertige Stoff per Ztr. trocken gedacht nur ca 4 Frs incl. allem kosten werde.

Er sendet Muster mit, verlangt strengste Geheimhaltung und 1 fl. per Zentner tr. ged. Stoff für Ueberlassung resp. Anteil an dem Patent. — Im zweiten Briefe behauptet M., die gesandten Proben seien keine Laboratoriumsproben, sondern seien im Grossen dargestellt. In seinem Apparat könne er täglich 4—5 Ztr. Stoff machen etc. Er behauptet schliesslich, dass bereits drei Fabriken sein Verfahren acceptiert hätten; er sagt wörtlich: „Je eher Sie das Verfahren bei sich einführen, desto mehr verdienen Sie!"

Die Patentbeschreibung S. 20 und diese Briefe erklären vollständig die Misserfolge; es stimmen die Zerkleinerung des Holzes, die Lösungsbeschaffenheit, die Temperatur und Kochzeit keineswegs zum Gelingen des Holzaufschlusses. Fast scheint es, man habe die Hoffnung auf Erfolge, Sulfitstoff aus Holz gewinnen zu können, vorübergehend aufgegeben, so dass sich daraus das S. 21/22 erwähnte sächsische Patent auf ein Gerbstoffgewinnungs-Verfahren Dr. R. Mitscherlichs vielleicht erklärt.

Prof. Dr. A. Mitscherlich schloss nun am 7. August 1875 einen Vertrag mit dem Besitzer einer chemischen Kunstdünger- und Schwefelsäure-Fabrik Friedrich August Rissmüller in Hann. Münden.

Die Kontrahenten errichten darnach:

Eine Anlage zur Ausbeutung des von Herrn Prof. Dr. A. Mitscherlich anzugebenden Verfahrens zur Ausnutzung des Holzes durch reduzierende Substanzen, welches A. Mitscherlich durch Herrn Dr. R Mitscherlich zu Darmstadt bei einer grösseren Zahl Regierungen hat patentieren lassen. — Kosten der Versuche trägt Prof. A. Mitscherlich. Sämtliche Kosten der Anlage tragen beide Kontrahenten zu gleichen Teilen. —

Mitscherlich übernimmt die genaue Angabe des Verfahrens und dessen Verbesserung. — Rissmüller übernimmt die Leitung nach von beiden Teilen bewilligtem Plane. — Rissmüller verpflichtet sich, das Verfahren vollständig geheim zu halten.

*) Das englische R. Mitscherlich'sche Patent war bemerkenswerterweise von demselben S. 19 erwähnten Patentagenten W. E. Newton, London vertreten, welcher nach S. 38 das Tilghman'sche Patent angemeldet und verteidigt hatte

Digitized by Google

Der Plan zur Leitung vom 26. August 1875 behandelt: § 1: Die Beschaffung des Kapitales der beiden Kontrahenten zu gleichen Teilen; Verluste werden durch die Einnahmen gedeckt. §2: Rissmüller hat freie Hand, in den Schranken des Betriebskapitals Ankäufe für den Betrieb zu machen. Veränderungen und Vergrösserungen können nur unter Zustimmung Mitscherlichs vorgenommen werden. Verkäufe des Fabrikates werden durch Rissmüller abgeschlossen. § 3: Rissmüller hat unter Verantwortung die Bücher zu führen, die Mitscherlich einsehen kann. § 4: Vom Reingewinn erhält jeder die Hälfte. § 5: Arbeiteranstellung ist Rissmüllers Sache, Beamte können nur mit Zustimmung Mitscherlichs engagiert werden. § 6: Gegenstände, Räumlichkeiten u. s. w., welche Rissmüller unter Zustimmung Mitscherlichs leihweise oder für immer hergibt, werden von einem Sachverständigen taxiert und nach § 2 in Rechnung gebracht.

Der Sohn des Kontrahenten Rissmüller, Herr Fabrikbesitzer Georg Rissmüller, sandte mir die hier nur im Auszuge gegebenen Originalverträge und sagt 30. Juni 1899 dazu:

»Die Versuche wurden in der Fabrik meines Vaters bezw. in einem auf deren Terrain dazu errichteten Anbau gemacht. Es zeigte sich, dass ausserordentliche Schwierigkeiten für Erhalt eines brauchbaren Produktes zu überwinden waren. Mein Vater hat sich dieser Aufgabe mit der ihm eigenen Energie in aufreibender Tätigkeit gewidmet. 1877 war das Ziel erreicht, alle wesentlichen Schwierigkeiten waren überwunden, es wurde eine gute Cellulose hergestellt. Mein Vater wollte nun fabrikmässig Cellulose machen und in den Handel bringen, Mitscherlich wollte weitere Versuche machen. Mein Vater war körperlich völlig erschöpft, sein nicht grosses Vermögen war durch die kostspieligen Versuche derartig angegriffen, dass er auf einen kaufmännischen Gewinn mit Rücksicht auf seine Familie nicht verzichten konnte. Eine Einigung war nicht zu erzielen, so schied mein Vater im Oktober 1877 nach Aufstellung eines neuen Vertrages (v. 22. April 1877) aus, mit Zusicherung eines gewissen Gewinnanteiles, andernfalls Auszahlung eines Gewinnanteils von 900 M. jährlich auf Lebenszeit seitens Mitscherlich. Mein Vater starb 22. Nov. 1888. Die Zahlung der 900 M. hat Prof. Dr. A. Mitscherlich geleistet.

Mein Vater hat in erster Linie das Verdienst, eine praktisch verwertbare Cellulose hergestellt zu haben, er war aber nach diesem Erfolge ein gebrochener Mann.«

Aus einer Anzahl vorliegender Briefe F. A. Rissmüllers v. 21. Jan. bis 17. Dez. 1876 an die Firma A. Wertheim & Co. in Cassel gehen die schwierige Stellung Rissmüllers, seine grossen Mühen und Opfer, die er brachte, und seine Verdienste um die Sulfitsache zur Genüge hervor. Man ersieht aber auch deutlich, dass 1876 nur von grossen Versuchen mit manchmal günstigen, häufig aber auch ungünstigen Ausfällen gesprochen werden kann

Wertheim rechnete am 26. Febr. 1877 mit Rissmüller über gelieferte 356 Sack (4237,5 kg ~ 4¼ t trocken gedachte Cellulose) zu M. 18.— für 100 kg ab* und verzichtete auf weitere Geschäftsverbindung Im Januar 1877 waren diese Wertheim'schen Cellulosevorräte aus der Mündener Fabrik von Schönwald in Lippspringe bei Paderborn verarbeitet. Man erhielt nach Wertheims Bericht ein sehr festes Packpapier, dem heutigen imitierten Pergament aus IIa und III Cellulose ähnlich.

Am 28. Nov. 1877 gingen die erworbenen Landespatente von Dr. R. Mitscherlich an Prof. Dr. A. Mitscherlich über. Letzterer selbst erklärt übrigens 1892: sein Verfahren sei erst 1878 fertig entwickelt gewesen.**) Wie weit also Ekman Mitscherlich voraus war, tritt deutlich hervor, wenn man die Seite 40/41 aufgeführten amtlich beglaubigten Produktionsziffern (1876 z. B. 727 400 kg = 727,4 t tr. ged. Sulfitstoff) betrachtet und die bereits in 3 Sprachen gedruckte Stoffbehandlungs-

*) Fittica gibt 356 Säcke mit über 9600 kg Bruttogehalt Cellulose an. Der Handelswert von gutem ungebleichten Natron- und Ekman-Stoff war 1876 45—50 M. für 100 kg trocken gedacht.

**) Papierzeitung Jg 1893 Nr. 56.

Digitized by Google

vorschriften S. 16/17 dieser Geschichte sich vergegenwärtigt.

Mitscherlich war aber auch 1878 durchaus noch nicht so weit, dass er die Lösungsbereitung, den Kochprozess und die übrigen Fabrikationsprozesse ganz beherrschte und vollkommen ausgestaltet hatte; dies darf auch nicht verwundern, wenn man bedenkt, dass er von Haus aus nicht Fabrikant war.

Er war damals in gleicher Lage wie Tilghman 10 Jahre vorher. Er hatte wie dieser ein Vermögen an die Sulfitsache gewagt und hatte mit der kleinen Anlage in Hann. Münden keine Aussicht auf einen geschäftlichen Gewinn.

Wie es mit dem Rufe des Mitscherlichstoffes noch Anfang der 80er Jahre aussah, darüber ist schon S. 25/26 die Rede gewesen.

Ueber den Stand der Fabrikation in Hann. Münden von 1878 - 1880 besitze ich ferner eingehende Berichte des in jenen Jahren als Direktor der Anlage angestellt gewesenen Chemikers, späteren Fabrikbesitzers Otto Vogel. Derselbe hatte erkannt und seinem Bruder Dr. R. Vogel-Oberweiler bestimmt ausgesprochen, dass an dem Verfahren, welches Mitscherlich in Hann. Münden ausübe, wohl etwas Gutes sei, aber so wie es nach Mitscherlichs Anweisungen dort betrieben werde, sei nie und nimmer Geld zu verdienen. Er verweist ganz richtig auf »die geringe Ausdehnung und Leistungsfähigkeit d. Kocher, auf die ungenügende Kontrolle der Zusammensetzung der Lösungen etc.

Es ist dem zuzufügen, dass der 1880 bis 1883 in Hann. Münden angestellt gewesene Werkführer Ph. Dietz mir am 20. Okt. 1899 schrieb, dass noch damals, also noch nach 1880, die meisten Kochungen von fehlerhafter Beschaffenheit waren. Er sagt wörtlich: »Wenn wir mal eine gute Kochung kochten, wobei das Holz weich und weiss war, dann war grosse Freude an allen Enden.«*)

*) Diese Tatsache ist auch durch Prozessakten festgelegt.

Dietz hat nach diesem Briefe auch einige der späteren Zessionare Mitscherlichs praktisch angelernt und hatte auf Mitscherlichs Wunsch ihm Aufschreibungen (die er mir im Original beilegte) überreicht, die er seinen Volontären vortrug; Mitscherlich habe ihm dafür eine grössere Summe als Prämie ausgezahlt

Aus einer unwidersprochenen Lebensbeschreibung des ersten Zessionars Fried. Wetz-Löhnbergerhütte*) geht ebenfalls hervor, dass die Einrichtungen in Hann Münden noch 1880 vieles zu wünschen übrig liessen. Autoritäten des Faches erklärten das Mitscherlich'sche Produkt noch für unreif.

Wenn nachträglich durch Mitscherlich selbst**) und in der Fittica'schen Schrift die Verdienste der ersten Zessionare Mischerlichs um die Entwickelung der Sulfitstoffindustrie gänzlich verschwiegen oder gar verneint werden, so muss dem entschieden entgegengetreten werden.

Ohne diese tüchtigen Zessionare und ohne den sehr günstigen Umstand, dass bei dem Papierstoffmangel die Natronzellstofffabrikation zur Blüte gekommen und ein bestimmtes Absatzgebiet für Holzzellstoff in Deutschland bereits gewonnen war, hätte Mitscherlich schwerlich mehr erreicht als Tilghman. Zeit, Umstände und tüchtige Helfer kamen ihm zu statten, das darf nicht vergessen werden!

Ein sehr fördernder Schritt für die gewinnbringende Betreibung und damit die Lebensfähigkeit der Sulfit-Holzzellstofffabrikation war es, dass bei dem lange Zeit erfordernden Aufschliessungsprozesse Kocher mit sehr grossem Inhalt eingeführt wurden und dass die in Hann. Münden bestehende Unsicherheit des Kochprozesses beseitigt wurde.

Mitscherlichs erste Versuchskocher hatten 5 cbm (liegend) und 8 cbm (stehend) Inhalt, später kam ein Kocher von etwa 40 cbm Füllraum hinzu.

*) Wochenblatt Jg 1898, S. 915.

**) Papierzeitung 1893 Wochenblatt für Papierfabrikation 1900, S. 1939.

Digitized by Google

In Löhnberg hatte man nach mir vorliegender Zeichnung stehende Kocher mit 55 cbm Füllraum für 5 t Stoffgewinnung pro Kocher aufgestellt.

O. Vogel wählte für seine Anlage in Zell, trotz Mitscherlichs Abraten, einen Kocher von 80 cbm Füllraum, bestellte drei Monate später seinen zweiten Kocher (damals grössten Kocher der Welt) bei Socin & Wick in Basel von 120 cbm Füllraum und setzte ihn unter eigenem Risiko in Betrieb. Vogels kühnes Vorgehen gelang, die Kocher taten ihre Pflicht und Schuldigkeit! Die von Hann. Münden herübergenommenen Einrichtungen zur Lösungsbereitung verursachten indes Störungen, so dass die Anlage in Zell in der ersten Zeit noch mit Unterbilanz arbeitete. Aus diesem Grunde verbesserte Vogel diesen Teil der Anlage, indem er geeignete Schwefelöfen zur Erzeugung der schwefligen Säure aufstellte und andere früher auftretende Misstände beseitigte, vor allem sorgte er durch chemische Analyse der Lösungen, die in Hann. Münden nicht im Betriebe durchgeführt war, dafür, dass er immer eine richtig zusammengesetzte Kochlösung zur Verfügung hatte.

Bei erreichter regelmässiger Leistungsfähigkeit seiner Anlage (mit 200 cbm Füllraum für beide Kocher) an gutem Sulfitstoff sah er sich plötzlich vor einer neuen Schwierigkeit, dem Absatzmangel. Es galt bei Aufwendung grosser Kosten und Mühen ein Absatzgebiet zu schaffen, was der Firma Gebrüder Vogel endlich gelang, indem der Direktor Miller sen., Biberist, als grosser regelmässiger Abnehmer gewonnen wurde. Die Vogel'sche Cellulose erreichte dann schnell einen guten Ruf in Deutschland, in der Schweiz, in Frankreich, England und Amerika. 1882 kannten die Franzosen bereits den Vogel'schen Bisulfitstoff.*) 1883 erregte der Vogel'sche Stoff gelegentlich der Londoner Ausstellung grosses Aufsehen. Amerikaner unterhandelten mit Vogel wegen Gründung von Fabriken in Amerika.

*) Wochenblatt 1900 S. 1662/63.

Die von O. Vogel errungenen Erfolge welche in einem rentablen Betriebe gipfelten, kamen naturgemäss Mitscherlich sehr zu gute; gewiss war Vogel bestrebt, seine Verbesserungen geheim zu halten, aber das war gar nicht möglich. Der Vertreter Mitscherlichs, Ingenieur Winter, war Erbauer der Fabrik in Zell, er hatte nach wie vor Zutritt in der Anlage und es konnte nicht verhindert werden, dass Vogels Verbesserungen auf Winters Empfehlung bei Erbauung weiterer Fabriken benutzt wurden. Das liegt klar auf der Hand! —

Die von O. Vogel in Zell erzielten Leistungen waren nach dem Verfasser vorliegenden Prozessakten folgende:

1. bis 31. Dezember	1880	57 t
im Jahre	1881	280 t
„ „	1882	998 t
„ „	1883	946 t
10 Monate	1884	923 t*)

Der Verkaufspreis der Vogel'schen Cellulose war in dieser Zeit 34–35 Mk. und etwas höher. Hann. Münden hatte derartige Erfolge nicht im entferntesten aufzuweisen.

Wir gewinnen bei Würdigung dieser Tatsachen eine ganz andere Meinung über die Verdienste O. Vogels um die Entwickelung der Sulfitfabrikation, als es an anderer Stelle zu entwerfen versucht worden ist.

Erst nachdem O. Vogel in Zell 1880/81 gezeigt hatte, dass mit dem Verfahren Geld zu verdienen war, folgten andere Unternehmer seinem Beispiele und wurden Zessionäre Mitscherlichs.

Vor Ende 1880 bestand also in Deutschland nur die Cellulosefabrik Mitscherlichs in Hann. Münden.

Die Anlagen von Friedr. Wetz, Löhnberg, und Gebr. Vogel waren Ende 1880 in Betrieb gekommen.

Die Inbetriebsetzungen anderer Mitscherlich-Fabriken erfolgten vom Mai bis

*) Vergleichen wir die Jahresproduktionen Ekmans in Bergvik S. 40/41, so waren dieselben schon 1877 höher als 5 Jahre später in Zell!

Digitized by Google

Dezember 1882: Karl Vogel, Cham (Schweiz); A. Simonius, Wangen; Græser & Wolff, Remse; Brune & Kisker, Nestersitz (Oesterr.); Nettingsdorf (Oesterr.); Skien (Norwegen);

Januar bis Dezember 1883: Steyrermühl (Oesterr.); Gebr. Dietrich, Merseburg; Meissner, Raths-Damnitz; Wiede & Co, Hof; Klusemann, Voitsberg (Oesterr.); Gebrüder Weibel, Kaysersberg; I. Ungar. Papier-Industrie-Gesellschaft Budapest; Alfeld-Gronau; Ignaz Spiro & Söhne, Krummau (Böhmen); Eppen, Winsen;

Januar bis Dezember 1884: L. Trick, Kehl; C. P. Fues, Hanau; Höcklingsen bei Hemer; Simonius, Kelheim; Kübler & Niethammer, Grœditz; H. Vorster, Broich; Paul Steinbock, Frankfurt a. O.; J. Spatz, Fulda; Vogel, Bernheimer & Schnurmann, Ettlingen.

Ausser Hann. Münden, Löhnberg und Zell waren also von 1882—1884 17 Mitscherlichfabriken in Deutschland, 8 solche im Auslande in Betrieb gekommen. Alle späteren Erfolge Mitscherlichs, auch sein glückliches grosses Geschäft in Amerika, verdankt er zum guten Teil dem erfolgreichen Wirken seiner ersten Zessionare, obenan O. Vogel, resp. der Firma Gebr. Vogel in Zell.

Der Wert der Vogel'schen Verbesserungen für die weiteren Verkäufe des Mitscherlich-Verfahrens in Deutschland etc. sind übrigens auch in dem Urteile des Landgerichtes Freiburg vom 22. April 1885, welches mir vorliegt, ausdrücklich anerkannt. Ich hoffe danach, dass mein Satz S. 26/27:

> „Ein besonderes Glück für die neue Industrie war es daher, dass sowohl Rissmüller als auch die ersten Zessionare Mitscherlichs über die nötigen materiellen Mittel und geistigen Kräfte, über Energie und Ausdauer verfügten, um der bei Uebersetzung kleiner Verhältnisse in grosse auftretenden Schwierigkeiten Herr zu werden".

ferner anerkannt werde.

Bewundernswert und verdienstlich bleibt Mitscherlichs Ausdauer und seine nicht sinkende Hoffnung auf Erfolg während der schweren Versuchszeit in Hann. Münden.

Den Ruhm, Grundlagen zur praktischen Durchführung des von Tilghman erfundenen, aber vorher nur von Ekman geheim ausgeübten Sulfitverfahrens geschaffen zu haben, teilt Mitscherlich mit F. A. Rissmüller und O. Vogel.

Die ersten wirtschaftlichen Erfolge in Deutschland erzielte auf Grund ausgiebiger Kocherdimensionen, zweckmässiger Kochlösungen etc. O. Vogel, resp. die Firma Gebr. Vogel in Zell, und erst darnach war die schnelle Einführung des Mitscherlichschen Verfahrens erfolgt.

Mitscherlichs geschäftliches Geschick bei dieser Einführung im In- u. Auslande und die schwierige und mühevolle Verteidigung seiner Rechte sind ausserordentlich und dürften in der Geschichte unserer modernen Grossindustrieen einzig dastehen.

Mitscherlich verkaufte sein Verfahren 1880 bis 1883 an 20 Fabriken Deutschlands, 1881 bis 1886 an 8 Fabriken Oesterreichs, 1882 an 1 Schweizer Fabrik, 1887 an eine amerikanische Gesellschaft, 1889 an 1 Spanische Fabrik.

Seine ersten Einrichtungen und Arbeitsweisen (Hann. Münden) waren einfach und zweckmässig, bedurften aber, wie oben gesagt, zu einem wirtschaftlichen Grossbetriebe und zur Erzielung einer gleichmässigen Ia. Verkaufsware schon in den ersten Fabriken wesentlicher Verbesserungen. Nach einer im Buchhandel nicht erhältlichen Schrift „Die Prozesse Mitscherlichs von Dr. jur. Richard Schall, Stuttgart, Adolf Liesching & Co. 1892" hat Mitscherlich denn auch in den Jahren 1882—1896 (also nach den Erfolgen in Zell etc.) noch 36 Landespatente genommen.

Hinfällig ist danach die Auffassung, es sei alles in Hann. Münden von Anfang an so vollkommen gewesen, dass nichts Wesentliches hätte geändert und verbessert werden können.

Vergleichen wir die Einrichtungen in Hann. Münden von 1879, wie sie also zur Zeit der Patent-Entnahme waren, mit denen einer neuen Sulfitfabrik, so ist alles verändert und verbessert, vom Holzzerkleinern bis zum Verpacken des Sulfitstoffes! — Dies kann kein Vorwurf

Digitized by Google

sein, denn jede neue Industrie muss ihre Lehrjahre durchmachen. Jeder, der an der Entwickelung einer neuen Industrie arbeitete, wird das selbstverständlich finden.

Sehr viele dieser Verbesserungen stammen von anderer Seite, wie die betreffenden Landespatente zeigen.

Die Verdienste Anderer um das Sulfitverfahren aber überhaupt ganz beiseite zu schieben geht erst recht nicht an, dies ist nach allen dargestellten Tatsachen unmöglich! —

Von welcher Bedeutung beispielsweise auch das ganz anders ausgestaltete Ritter-Kellner'sche Verfahren geworden ist, wurde vorn S. 27—28 bereits erwähnt.

Berücksichtigt man die Patente Tilghmans, die Erfolge Ekmans, Ritter-Kellner's, Flodquist's u. a., wie sie in den folgenden Kapiteln noch ausführlicher besprochen werden sollen und oben teilweise schon angedeutet sind, so erscheint es ganz unhaltbar und ungerechtfertigt, von Nachahmern Mitscherlichs zu reden, wo es sich nur um Nachahmer Tilghmans handeln kann. Man lasse doch »Jedem das Seine«!

Ueber die schwedischen Verfahren Franke in Mölndal, und Flodquist in Gothenburg (siehe vorn Seite 28/29) gibt Herr Professor Dr. P. Klason, Stockholm, folgende Aufklärung*):

„Noch ein paar Worte über Franke in Mölndal und Flodquist in Gothenburg:

„In den 70er Jahren verlauteten unter den Papier- und Natron-Zellulosefabrikanten Gerüchte der Anwendung von Säuren in Bergvik; man spürte aus, dass Bergvik Schwefel kaufte, und glaubte erst, dass Schwefelsäure angewendet werde. Bald aber wurde es bekannt, dass schweflige Säure dazu diente. Diese Gerüchte veranlassten den Papiermeister Flodquist in Mölndal bei Gothenburg (Franke war dort Geschäftsdirigent), mit schwefliger Säure zu experimentieren. Wahrscheinlich war er durch Arbeiter oder in irgend anderer Weise mit dem Prinzip der Methode in Bergvik bekannt geworden. Genug, Flodquist brachte eine selbständige Technik der Sulfitdarstellung hervor, charakterisiert durch den langen liegenden und rotierenden Kocher, welcher unter den Leuten bei uns noch heute der „Flodquist" genannt wird, nebst dem Kammersystem für Säuredarstellung, das einzige System, welches nach meiner Meinung dauernd lebensfähig sich erweisen dürfte. Ekman und Flodquist hielten erst ihre Verfahren geheim. Franke war kein Techniker, aber ein Gründer ersten Ranges, er meldete auf die Erfindungen von Flodquist unter eigenem Namen ein schlecht abgefasstes Patent an, welches aber keine Rolle spielte. Da Flodquist nun fand, dass die Früchte mehrjähriger Arbeit ihm weggenommen waren, nahm er seine Zuflucht zu den Knochen, um eine patentfähige Neuheit einzuführen. Die Benutzung von Knochen war nur eine bewusste Patentspielerei.

Flodquist war übrigens Konstrukteur und hatte vollständige Zeichnungen. Eine Maschinenfabrik in Karlstadt hatte sich damit vertraut gemacht. Kurz, alles war für die Sulfitzellstoff-Fabrikation in unserem Lande in musterhafter Weise geboten.

Während somit Bergvik unzweifelhaft die erste Sulfitfabrik der Welt war, konnte diese doch wegen verschiedener Gründe ökonomisch nicht zur Blüte kommen. Die Kocher waren zu klein, die Mantelheizung unzweckmässig. Auch die Papierfabrikanten stellten sich vielfach ablehnend gegen den neuen Stoff.

Flodquist war nun der Mann, welcher in Skandinavien die Sulfitfabrikation zur Blüte brachte, und zwar ebenso früh wie in Deutschland, und er war, so viel ich davon verstehe, einer der hervorragendsten Techniker dieser wichtigen Fabrikation. Er starb 1897.

Will man gerecht sein, so sollte der Name Franke aus der Litteratur verschwinden, dagegen müssten Flodquists Verdienste vielmehr hervorgehoben werden, und zwar nicht durch Erwähnung der Patentknochen, sondern seiner reellen Leistungen."

Aus diesen Darlegungen ist der Schluss wohl berechtigt, dass das geheim betriebene Verfahren Ekmans der Ausgangspunkt der Skandinavischen Sulfitzellstoff-Industrie war. Das Flodquist'sche Verfahren fand in den 80er Jahren auch in Deutschland Anwendung, es ist in Heidenau (Sachsen) bis vor wenigen Jahren ausgeübt worden und bei Piette in Pilsen noch heute in Betrieb.

---

*) Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1900 S. 2247.

Digitized by Google

Besonderes Interesse verdient noch die Entwickelung der Sulfitzellstoffindustrie in den Ver. Staaten von Amerika.

Nach Mitteilung des Herrn Geo. N. Fletcher (Paper Trade Journal 1897) hatte um etwa 1885 August Thilmany die amerikanischen Rechte Mitscherlichs gekauft. Die Rechte für Amerika und Kanada gingen am 23. März 1887 an die International Sulphite Fibre and Paper Company, Detroit (Mich.) für 250 000 Dollars (1 050 000 M.). Fletcher und sein Compagnon Albert Pack bauten unter Thilmany's Leitung die erste Sulfitfabrik in Alpena (Michigan). Ausser dem guten, 25 cords (= 90,6 cbm) Holz fassenden Kocher, der 60—72 Stunden zum Füllen, Kochen (mit 3,1 Atm. Ueberdruck) und Entleeren brauchte, mussten viele Maschinen wegen mangelhafter Konstruktion und andere primitive Hilfsmittel ausgewechselt und ganze Abteilungen der Anlage geändert werden. Die Fabrik kostete schliesslich 200 000 Dollar (840 000 M.) Es zeigten sich trotzdem viele Schwierigkeiten, die Qualität genügte nicht, so dass der Kochprozess verbessert, der Stoff raffiniert und verschiedene Missstände behoben werden mussten. Mr. Pack trat aus, Fletcher wurde Alleinbesitzer von Alpena und erzielte damals 4½ c für das Pfund (41,7 Pfg. das kg) Sulfitstoff.

Die bis 1897 eingeführten Verbesserungen und Vervollkommnungen gegen das ursprüngliche Verfahren drückt Fletcher kurz aus durch den Satz:

„Eine Kochung wird heute (1897) in 10—16 Stunden erledigt und eine Leistung von 10 tons (= 9070 kg) pro Tag von einem Kocher ist keine Seltenheit mehr!“ Er gibt an, dass sich die Fabrik später mehrfach bezahlt gemacht habe und sich damals (1897) noch gut verzinste.

Die Fabriken, welche später auch nach dem Mitscherlich-Verfahren bauten, hatten sämtlich 10 000 Dollars Patentgebühr zu zahlen und haben anfangs, nach Bericht eines befreundeten Deutschamerikaners, viel Geld verloren.

Die von dem deutschen Ingenieur Meurer für Mr. Pagenstecher in Palmers-Falls N.Y. gebaute Fabrik soll dagegen von Anfang an Geld verdient und sich in weniger als 2 Jahren bezahlt gemacht haben.

Die ersten Ritter-Kellner-Anlagen wurden von Captain Ellis in Kanada, in Cornwall und Merriton (Ont.), 1885 gebaut.

Unter den vielen Verfahren und Patenten Amerikas haben sich Meurers einfache Türme und seine Kocher mit Bleiauskleidung und doppellagiger Ausmauerung am besten bewährt. Abweichend von der deutschen Arbeitsweise wird in keinem amerikanischen Kocher der Stoff abgekühlt und gewaschen, sondern der Stoff wird stets mit Druck in einen Nebenapparat geschafft und in diesem gewaschen.

Die Entwickelung der Zellstofffabrikation ist bezüglich ihrer Ausdehnung und Vervollkommnung der Einrichtungen und der Arbeitsverfahren seit ihrem Bestehen im In- und Auslande stets rüstig vorwärts gegangen. Die Grenzen zwischen Mitscherlich-, Ritter-Kellner-, Flodquist-etc.-Verfahren haben sich besonders im Auslande mehr und mehr verwischt. Man arbeitet mit festliegenden, liegenden rotierenden und mit aufrechtfeststehenden Kochern und wendet sehr verschiedene Lösungsbereitungs- und Stofffertigstellungs-Einrichtungen an. Es ist die Aufgabe des folgenden Kapitels, auch darüber nähere Aufschlüsse zu geben.

In Deutschland gibt es gegenwärtig 62 Sulfitzellstoff-Fabriken, wovon sich 29 nach Mitscherlich-, 12 nach Ritter-Kellner-, 1 nach Flodquist- und 20 nach eigenem Verfahren arbeitend bezeichnen. Die Jahresproduktion dürfte bei uns im Jahre 1903 330 000 t Sulfitstoff erreicht haben. Die 5 Natron-Zellstoff-Fabriken Dalbke, Alt-Damm, Stahlhammer, Hugohütte und Königstein schätze ich auf 20 000 t Leistung für 1903 ein. Strohstoff wird bei uns nur nach dem Natron- (Soda- und Sulfat-) Verfahren in 29 Fabriken hergestellt.

Amerika erzeugte dagegen 1900 schon etwa (588 000 amerik. tons) 533 000 t [1 t = 1000 kg] Holzzellstoff; davon entfielen 156 000 t auf Natronstoff. Man wendet neuerdings der Verarbeitung von Laubholz in Amerika viel mehr Aufmerksamkeit zu, als dies bei uns der Fall ist.

In Schweden und Norwegen gab es 1901 noch 17 Natron-Holzzellstoff- und 54 Sulfit-Zellstoff-Fabriken, die eine ähnlich hohe Jahresproduktion wie Deutschland mögen erzielt haben.

Digitized by Google

Fabrikation gelben ordinären Strohstoffes.

Wie aus der vorstehenden Geschichte der Zellstofffabrikation (S. 1—3 dieses Abschnittes) hervorgeht, ist die Herstellung gelber Strohpapiere und Strohpappen die Vorläuferin der Zellstofffabrikation gewesen, und soll daher die Gewinnung der Stoffe für diese ordinären Fabrikate hier Platz finden.

Ueber die Arten, das Vorkommen, die Zuwachsmengen, die Aufbewahrung, die Ausbeute, die stofflichen Bestandteile, den äusseren Bau, die feinere anatomische Gestaltung der Zellen, die Zerstörungserscheinungen bei der Fäulnis und über den Wert der Pflanzenteile für den Fabrikanten von unserem Getreidestroh und einigen ähnlichen Rohmaterialien ist in der Rohstofflehre dieses Werkes (II A S. 43—59) ausführlich die Rede gewesen und wird auf diese Angaben für näheres Studium ausdrücklich hingewiesen.

Bei der Aufschliessung der Stroharten in Stoff der gelben ordinären Art handelt es sich um die Erweichung der Inkrusten und pectoseartigen Stoffe (s. II. A. S. 46 oben) nur so weit, dass eine weitere nur mechanische Behandlung der Strohsubstanz die Gewinnung eines Halbstoffes (resp. gleich eines Ganzstoffes) ermöglicht.

Es ist diese Erweichung erreicht und kann stets erreicht werden durch eine Kaltwasserröste (Maceration) des Strohes, wenn dieselbe genügend lange fortgesetzt wird.

Das Wasser extrahirt Teile des Strohkörpers in erheblicher Menge, d. h. bringt sie in Lösung und erweicht mit der Zeit die Zwischenlamellen des Zellgewebes so weit, dass ein mechanisches Zerdrücken und Voneinandertrennen der Gewebebestandteile des Strohkörpers verhältnismässig leicht erfolgen kann.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Zeit der Erweichung abgekürzt wird durch vorherige Zerkleinerung des Strohes, durch Anwendung von Kalkmilch $Ca(OH)_2$ und schliesslich hat die Wärme einen beschleunigenden Einfluss auf die Erweichung.

Je nachdem man das Stroh in Originallänge verbraucht, oder in längere Stücke, oder kürzere Teile (Häcksel) zerlegt, je nachdem man das Rohmaterial in Gruben in Wasser oder Kalkmilch kalt einweicht, oder unter Einführung von Dampf im Beisein von Kalkmilch erwärmt, oder in geschlossenen Kochern mit Kalkmilch und gespanntem Dampf behandelt, unterscheidet man verschiedene Verfahren, welche dem gelben Strohstoff ein helleres oder dunkleres Aussehen, sowie den Papieren und Pappen daraus verschiedene Farben und Eigenschaften verleihen.

Sicher ist, dass die Kalkmilch selbst unter Anwendung höherer Wärmegrade (in geschlossenen Kochgefässen unter mässigem Dampfdruck) die inkrustierenden Strohbestandteile wenig angreift. Die geringen Mengen vorhandener und sich bildender organischer Säuren werden gebunden. Der allergrösste Teil der Kieselsäure SiO_2 dürfte im Strohe verbleiben, wie durch Aschenanalysen gelber Strohstoffe leicht nachweisbar ist. Uebrigens hat man über die Natur der Kieselsäure im Strohkörper keineswegs volle Klarheit. So heisst es in Muspratt's Chemie, bearb. von Stohmann und Kerl VI Papier S. 1764 (etwa 1896 bearbeitet):

„Ein grosser Teil der Kieselsäure des Strohes „ist im Wasser löslich, lässt sich durch blosses „Auskochen mit Wasser entfernen, der Rest

Digitized by Google

„tritt nur in amorpher Form auf und bleibt „beim vorsichtigen Verbrennen in Gestalt eines „Skelettes zurück, welches genau die Gestalt „der Zelle zeigt, aus welcher die Kieselsäure „hervorgegangen ist. Daraus aber erhellt mit „aller Sicherheit, dass von einer Ablagerung „krystallisirter Kieselsäure in den Pflanzenzellen „keine Rede sein kann. In welcher Form die „Kieselsäure in den Pflanzenzellen auftritt, ist „bis jetzt nicht mit Sicherheit zu sagen, viel„leicht als amorphe, leicht lösliche Modifikation, „vielleicht aber auch tritt Kieselsäure als solche „überhaupt in der Pflanze nicht auf, sondern „entsteht erst bei deren Verbrennung zu Asche; „vielleicht enthält die Pflanzenzelle eine Sili„ciumverbindung, in welcher das Silicium an „Stelle des Kohlenstoffs in eine organische „Verbindung, z. B. Cellulose, eingetreten ist."

Von den Pflanzen-Anatomen wird die Kieselsäure auch als Infiltrationsstoff der Pflanzen angesprochen (vergl. II. A. S. 5 links oben). Sie befindet sich also laut vorstehender Beobachtung des Rückstandes eines vollständigen Pflanzenskeletts nach der Veraschung, durch die ganze Pflanze verteilt vor.

Die Kalkmilch allein entfernt, wie gesagt, nur einen geringeren Teil der Kieselsäure, während Aetzalkalien etc. im eigentlichen Sinne lösend auf die Kieselsäure wirken.

Unser Roggenstroh soll nach Emil Wolff (vergl. II. A. S 45 unten) 3.2 pCt. Asche, unser Weizenstroh 5,5 pCt. Asche enthalten.

Direktor Schacht gibt für Fabrikationsstroh 4—7 pCt. Asche an (s. später).

Aus der Sammlung des Verfassers wurden Pappen, Papiere und Stoffe entnommen und bei Veraschungen von Prof. Dr. Goldberg folgendes gefunden:

1) Ostfriesische Weizenstrohpappe von 1873 ergab	.	20,13	pCt. Asche
2) Schlesisches Weizenstrohpapier von 1878 ergab	.	9,89	„ „
3) Anhaltisches Roggenstrohpapier von 1880 ergab	.	6,78	„ „
4) Weizenstrohstoff mit Aetznatron gekocht und etwas gewaschen von 1888 ergab	.	2,40	„ „
5) dto. derselbe Stoff, aber gründlich gewaschen, raffinirt und gebleicht von 1888	.	1,93	„ „
6) Feinster Sulfit-Weizenstrohstoff der Jetztzeit ergab	.	1,23	„ „

Die ersten 3 Erzeugnisse sind ordinäre gelbe Strohware. Zur Pappe ad 1 ist zu bemerken, dass es in der Erzeugungsfabrik damals gebräuchlich war, bedeutende Mengen Lehm, d. h. gelben Thon mit zu verwenden; gewaschen wurde gar nicht, so dass auch ein guter Teil des Thones und Kalkes in dieser Pappe verblieb. Das Zurückbleiben von Kalk und von viel Kieselsäure muss man auch für die Papiere ad 2 und 3 annehmen.

Die letzten drei Proben belehren uns, dass durch das Waschen der mit Alkalien gekochten Stoffe der grösste Teil der Kieselsäure entfernt ist, und dass nach moderner Fabrikationsweise gebleichten Strohstoffes nur noch wenig Kieselsäure im Strohstoff zurückbleibt.

In deutschen Strohpapier- und Strohpappen-Fabriken hat Verfasser bei seinem Eintritt in die Praxis der Papierindustrie (1873) und später verschiedentlich das Verfahren des Einsetzens von Langstroh oder langgeschnittenen Strohes in Gruben mit Aetzkalk, oder in offenen Fässern mit Aetzkalk unter Erwärmung mit Abdampf von Betriebsmaschinen kennen gelernt, resp. angewendet. Heute wird bei uns zur Herstellung gelben Strohstoffes ziemlich allgemein das Stroh gehäckselt, mit Kalkmilch in geschlossenen Kochern unter Anwendung von abgehenden, meistens aber von direktem Dampf gekocht, auf Kollergängen zerquetscht und in Holländern fertig gemahlen.

Es seien zunächst die hierbei nötigen Maschinen und Einrichtungen näher beschrieben.

Häckselladе.

Handhäckselladen dienten früher wohl dazu, Langstroh drei bis viermal zu durchschneiden, um dies verkürzte Stroh in

Digitized by Google

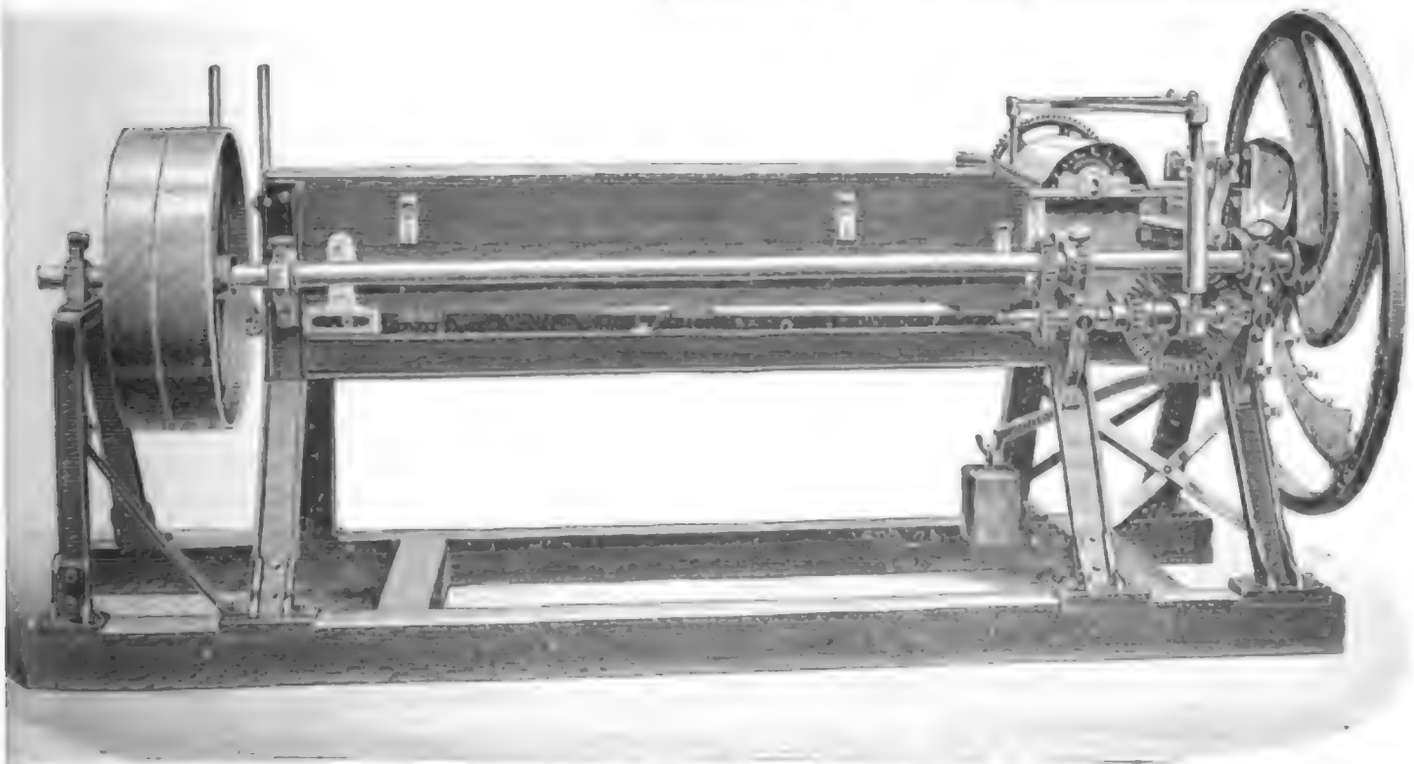
Gruben oder Fässern einzutragen und wie oben beschrieben, zu behandeln. Ob hie und da diese unrationelle Handarbeit für den Fabrikbetrieb noch angewendet wird, ist dem Verfasser unbekannt.

Die Konstruktion der Häckselladen ist von ähnlich primitiver Art derjenigen Handladen, wie sie in kleinen landwirtschaftlichen Betrieben heute wohl noch in Thätigkeit sind: Längere Holzlade zum Einlegen des Strohes mit eisernem vertikalem, oben offenen Mundstück, eine Pressvorrichtung kurz vor dem Mundstück durch Hebelvorrichtung mit Trittbrett durch den einen Fuss des Arbeiters bethätigt, ein an einer Gelenkstange befestigtes von der Hand des Arbeiters geführtes Schneidmesser. Nach erfolgtem Schnitt wird nach Heben der Pressvorrichtung die Strohbahn um $^1/_4$ bis $^1/_2$ m mit den Händen vorgeschoben.

Beim Schneiden kurzen Häcksels bedient man sich bekanntlich einer mehrzinkigen Gabel, die zwischen Zinken und Handgriff mittelst einer Kette am Pressbalken befestigt ist, hinter dem Pressbalken in die Strohbahn eingestossen wird und durch Druck am kurzen Hebel mittelst der Hand den kleinen Vorschub der Strohbahn bewirkt.

Häckselschneidmaschinen.

Für Strohpapier- und Pappenfabriken sind Maschinen nach zwei verschiedenen Systemen eingeführt. Das auch in der Landwirtschaft vorwiegend eingeführte System hat mehrere an einem Schwungrade befestigte, bogenförmig gestaltete Messer, welche mit ihren Messerschneiden einen ebenen Kreis beschreiben, am ebenflächigen Mundstück der Häcksellade vorbeigeführt, das Schneiden des Strohes in bestimmte Länge bewirken. Man unterscheidet bei den Messerradmaschinen solche, welche Mitte Welle nach der äusseren Peripherie des Rades zu schneiden und solche, die von aussen nach innen zu schneiden. Die letztere Bauart wird meistens bevorzugt. Ein weiteres älteres, jetzt seltener anzutreffendes Trommel-System hat mehrere spiralig gewundene Messer auf zwei starken gusseisernen kreisrunden Scheiben der Maschinenhauptwelle angeschraubt. Die Schneiden dieser Messer beschreiben bei der Drehung eine genaue Cylinderoberfläche, an welcher sich das Gegenmesser und die Mundstückseitenkanten genau anschliessen. Die periodische Beanspruchung durch die Messerschnitte wird durch zwei



Seitenansicht. **Häckselmaschine** von Hermann Laas & Co., Maschinenfabrik und Eisengiesserei, Magdeburg-Neustadt.

Digitized by Google

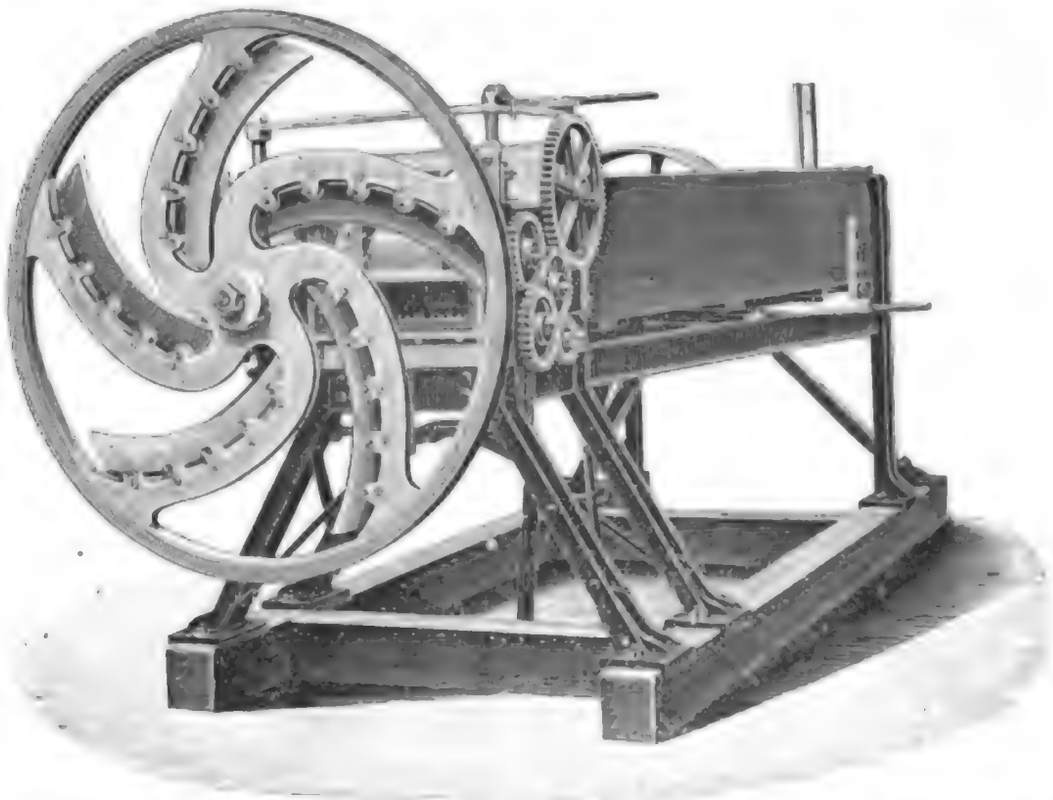


Fig. 3. Vorderansicht. **Häckselmaschine** v. H. Laas & Co., Maschinenf. & Eisengiess. Magdeburg-Neustadt.

Schwungräder auf derselben Welle ausgeglichen.

Herr Direktor Schacht in Coswig hat von ihm umkonstruirte amerikanische Zuckerrohrschneider für den Häckselei-Betrieb eingeführt. Diese repräsentiren ebenfalls das Trommelsystem in grosser Vervollkommnung und solidester Ausführung.

Häckselmaschine mit 3—4 Messern, auch 5 Messern an einem Schwungrade von Hermann Laas & Co., Magdeburg-Neustadt.

Diese solide gebaute, besonders für dauernden Fabrikbetrieb empfohlene Häckselmaschine ist in Fig. 2 in Seitenansicht, in Fig. 3 in Vorderansicht dargestellt. Aus denselben ist ersichtlich, dass das leicht auswechselbare Schwungrad resp. die Messerwelle durch Fest- und Losriemenscheibe angetrieben oder stillgestellt werden kann.

Das Schwungrad trägt 3—4 gebogene (nicht mehr 5 wie früher ausgeführt) Schneidmesser von bestem Stahl.

Vorschub des in die Lade eingelegten Strohes geschieht mechanisch, mittelst eines schmiedeisernen Gliederzuführungsgurtes und einer Vorschubwalze, welche beide durch Umschaltung eines konischen Wechselradtriebes Fig. 2 und durch eine dem Bedienungsmann handlich liegende Hebeleinrichtung auf vorwärts, auf plötzlichen Stillstand und auf rückwärts eingestellt werden können. Diese Einrichtungen sind bei eintretenden Verstopfungen und bei gefahrdrohender Einziehung der Hand des Bedienungsmannes für Beseitigung und Unschädlichmachung beider Vorkommnisse besonders wichtig! Das Stroh wird also mittelst des unteren Zuführungsgurtes u. der oberen Speisewalze, die von einem Blechschutz verdeckt ist, durch das Mundstück der Lade vorgeschoben. Ein beim Vorschub angehobener beim Schnitt durch Hebel und Gewicht niedergedrückter Pressbalken quer über die Lade kurz vor dem Mundstück, sorgt für Festhalten und Zusammendrücken des Strohstranges und dadurch für tadellosen, glatten Schnitt des Strohes. Durch das in Fig. 3 sichtbare Stirnräderwerk aus Gussstahl ist die Einstellung der Vor-

Digitized by Google

schublänge des Strohstranges, oder die Länge des Häcksels etwa 10—25 mm ermöglicht. Die Breite des Messerkopfes oder des Mundstückes ist 380 mm, sämtliche Lagerstellen sind von Rotguss. Das auf Holzrahmen montirte Gestell der Maschine ist von Schmiedeeisen. In den äusseren Vorschubtriebrädern sitzt ein Stift, welcher als Sicherung für die Maschine dient. Kommen Eisenteile etc. in den Schneidapparat, so bricht dieser dünne Sicherungsstift ab, der Vorschub von Häcksel hört auf und die Maschine bleibt unbeschädigt. Die Erneuerung dieses Sicherheitsstifts ist leicht und schnell zu bewerkstelligen.

Die Laas'sche Maschine wird in drei Soliditätsgraden mit 3 oder 4 (nicht mehr 5) Messern ausgeführt: 1) Leichte Ausführung, Gewicht 1300 kg, Preis etwa Mk. 1350.—; 2) Wellen- und Räder stärker, Gewicht 1500 kg, Preis etwa Mk. 1600. —; 3) In allen Teilen kräftiger und stabiler, für dauernden Tag- und Nacht-Fabrikbetrieb berechnet, Gewicht 2300 kg, Preis etwa Mk. 2600.—.

Der Raumbedarf der Maschine wird auf 4 × 1½ m Bodenfläche angegeben.

Tourenzahl 240—300 p. Minute.

Leistung p. Stunde 1000–1500 kg bei 10—12 mm Häcksellänge. Leistung p. Stunde 1500—2000 kg bei 25 mm Häcksellänge, bei einem Kraftbedarf von 6—8 Pferdestärken.

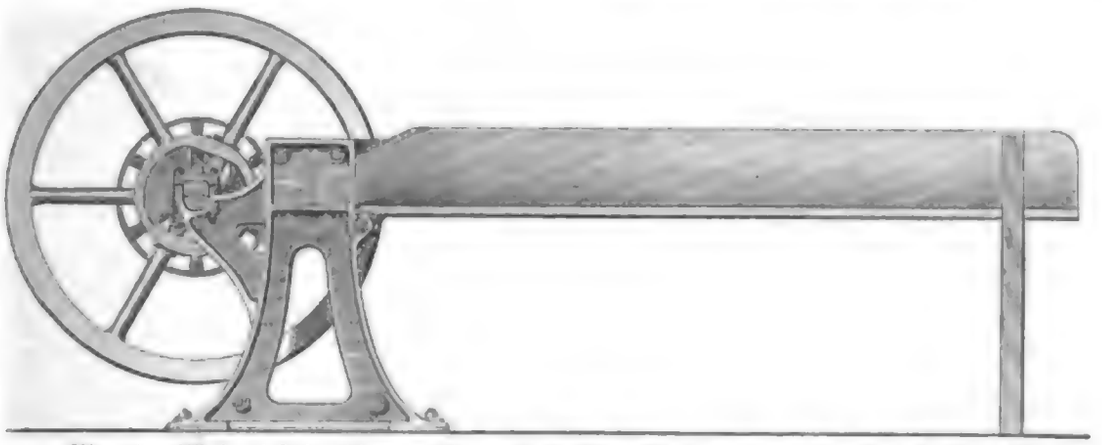


Fig. 4. **Häcksel-Schneidemaschine.** Gebrüder Sachsenberg, Rosslau i. Anhalt.

Die Leistung ist nach der Tourenzahl, Messerzahl und Häcksellänge entsprechend verschieden, sie ist aber auch noch abhängig von der Strohart, von dessen Beschaffenheit und von der Geschicklichkeit des Einlegers.

Bei Verwendung gepressten Maschinendrusch-Strohes, auf welches viele Fabrikanten angewiesen sein werden, wird man obige Leistungen bei weitem nicht erreichen können.

Trommel-Häckselschneidemaschine.

Als Beispiel dieser Maschinenart für kleineren Betrieb ist Fig. 4 das Bild der Häckselmaschine von Gebrüder Sachsenberg, Rosslau in Anhalt, gegeben.

Auf horizontaler, solide in stabilem Gestell gelagerter Welle ist die Messertrommel mit zwei schraubig gewundenen Messern, dem Schwungrade und den Antriebriemenschalen montirt. Der Durchmesser der Trommel, über die Schneidkanten beider Messer gemessen, ist 450 mm, das sich an den von den Messerkanten beschriebenen Cylinder anschliessende Mundstück mit dem Gegenmesser ist 400 mm breit, die hinter dem Mundstück liegende, untere, ruckweis durch entsprechende Räder angetriebene Speisewalze ist fest gelagert, die obere Speisewalze ist hebbar und wird durch ein Gewicht aufgedrückt, so dass in der Einlagehöhe gewechselt werden und, wenn einmal zuviel eingelegt wird, eine Verstopfung doch nicht so leicht eintreten kann. An das eiserne Gestell schliesst sich der hölzerne Einlegetrog an.

Digitized by Google

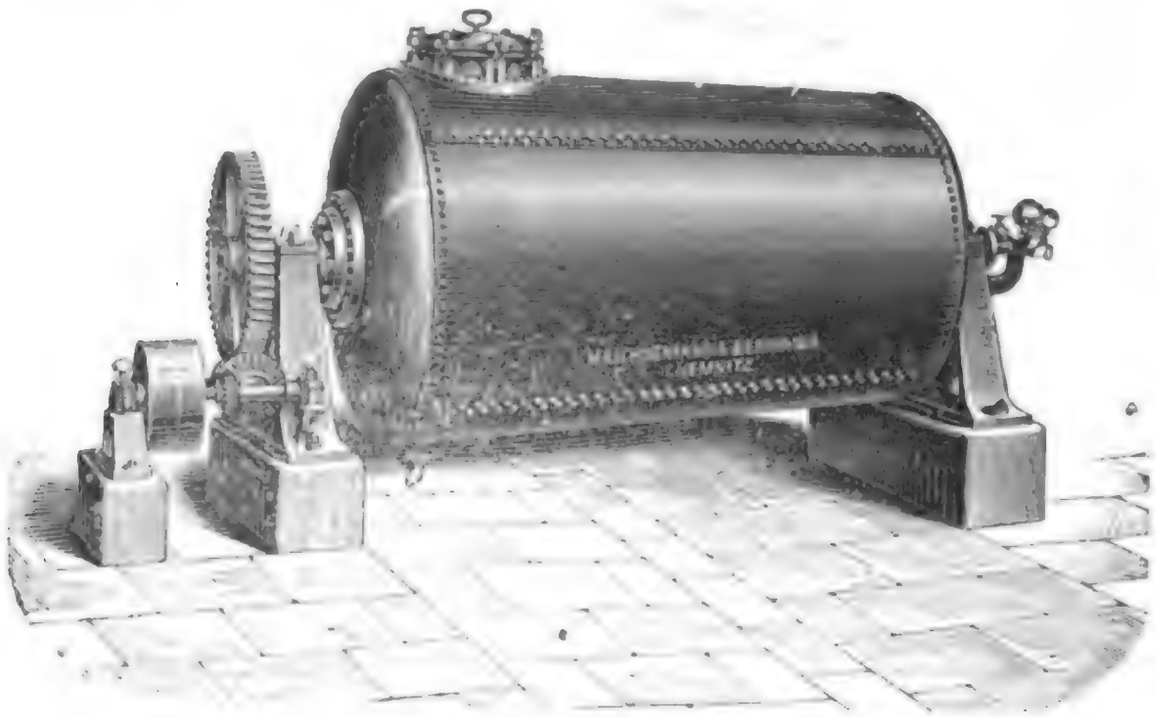


Fig. 5. **Kegelkocher der Maschinenfabrik Germania.**

Fig. 6. **Kugelkocher der Maschinenfabrik Germania.**

Digitized by Google

Das Gewicht dieser Maschine wird auf 1040 kg angegeben, die Leistung bei 100 bis 110 Umdrehungen der Trommel pro Minute auf 600 kg pro Stunde bei 2 PS. Krafterfordernis. Aehnliche Maschinen, jedoch mit zwei Schwungrädern und vier Messern bis zu 395 mm Schnittbreite liefert auch die Minerva-Hütte in Haiger (Prov. Nassau).

Die erwähnten, von Schacht umkonstruirten amerik. Trommelmaschinen haben 6—8 Messer, machen 400—600 Umdrehungen pro Minute und leisten 3500 bis 5000 kg Häcksel pro Stunde.

Bei Stoffherstellung für ordinäre Strohpapiere und Strohpappen wird auf eine Sortirung und Reinigung des Häcksels verzichtet; auch stellt man die Häckselmaschine gerne so hoch, dass der Häcksel auf einem Boden über den Kochapparaten fällt, sodass ein weiterer Transport des Häcksels nicht nötig wird.

Die Strohkocher.

Es haben sich Strohkocher in cylinderischer, in schwachkegelförmiger (Fig. 5) und kugelförmiger Gestalt (Fig. 6) für das Strohkochen eingeführt. Letztere Form ist in Deutschland für Gelbstrohstoffgewinnung fast ausschliesslich anzutreffen, weil das Füllen und Festeinpacken, Nachfüllen und Nachstampfen bei ihnen möglich ist, ohne, wie bei den cylinderischen und kegelförmigen Kochern, Arbeiter in den Kochern arbeiten lassen zu müssen.

Die Maschinenfabrik Germania zu Chemnitz, deren gütigem Entgegenkommen Verfasser die Bilder Fig. 5 bis 8 verdankt, baut alle drei Arten mit Schneckenantrieb, oder auf Wunsch auch mit doppeltem Stirnräder-Vorgelege.

Die Cylinder, Kegeln und Kugeln werden aus bestem rheinischen Kesselblech gefertigt. Die bis zu 5 Atm. Arbeitsdruck beanspruchten Kessel werden einreihig, die höher beanspruchten doppel- resp. dreireihig auf hydraulischen Nietpressen, also mechanisch, genietet. Ueberhaupt wird der Biegung der Bleche, der Nietung, der weiteren Bearbeitung und der schliesslichen Montage der Kessel in der jüngst neu erbauten, musterhaft eingerichteten, grossen Kesselschmiede genannter Firma höchste Sorgfalt gewidmet.

Die Preisliste der „Germania“ zählt folgende 6 Grössen von Kugelkochern auf, welche sie liefert:

Durchmesser in mm lichten	Inhalt cbm	Füllung Stroh kg	Füllung Lumpen kg	Gewicht der Kocher kg bei 5 Atm. Druck	Gewicht der Kocher kg bei 7 Atm. Druck
2000	4,1	320 bis 400	500 bis 600	3200	3400
2250	5,9	450 » 600	800 » 900	3500	3700
2500	8,1	640 » 850	1100 » 1300	4350	4580
2600	9,2	720 » 950	1200 » 1400	5300	5600
2750	10,8	800 » 1150	1400 » 1700	6200	6500
3000	14,0	1100 » 1500	1900 » 2100	6450	6800

Bem. Die erste Strohfüllung (fett gesetzt) ist die gewöhnliche, von der Fabrik angegebene, die zweite Füllung, vom Verfasser zugefügt, lässt sich durch Festpacken oder Feststampfen des Stoffes erzielen.

Man giebt den Strohkochern zweckmässig eine Umfangsgeschwindigkeit $v = 0{,}13$ m, d. h. ein Kugelkocher von 2500 mm Durchm. macht 1 Umdrehung in der Minute, ein solcher von 2000 mm Durchm. $1^1/_4$ Umdrehung, ein solcher von 3000 mm Durchm. etwa 0,8 Umdrehungen.

Je nach der Grösse und Füllung brauchen diese Kocher 1 bis 2 PS. für ihren Antrieb unter Einhaltung obiger Tourenzahl.

Nach Ansicht einiger Stofffabrikanten werden ab und zu schnellere Bewegungen ausgeführt, da es indes nur auf gute,

Digitized by Google

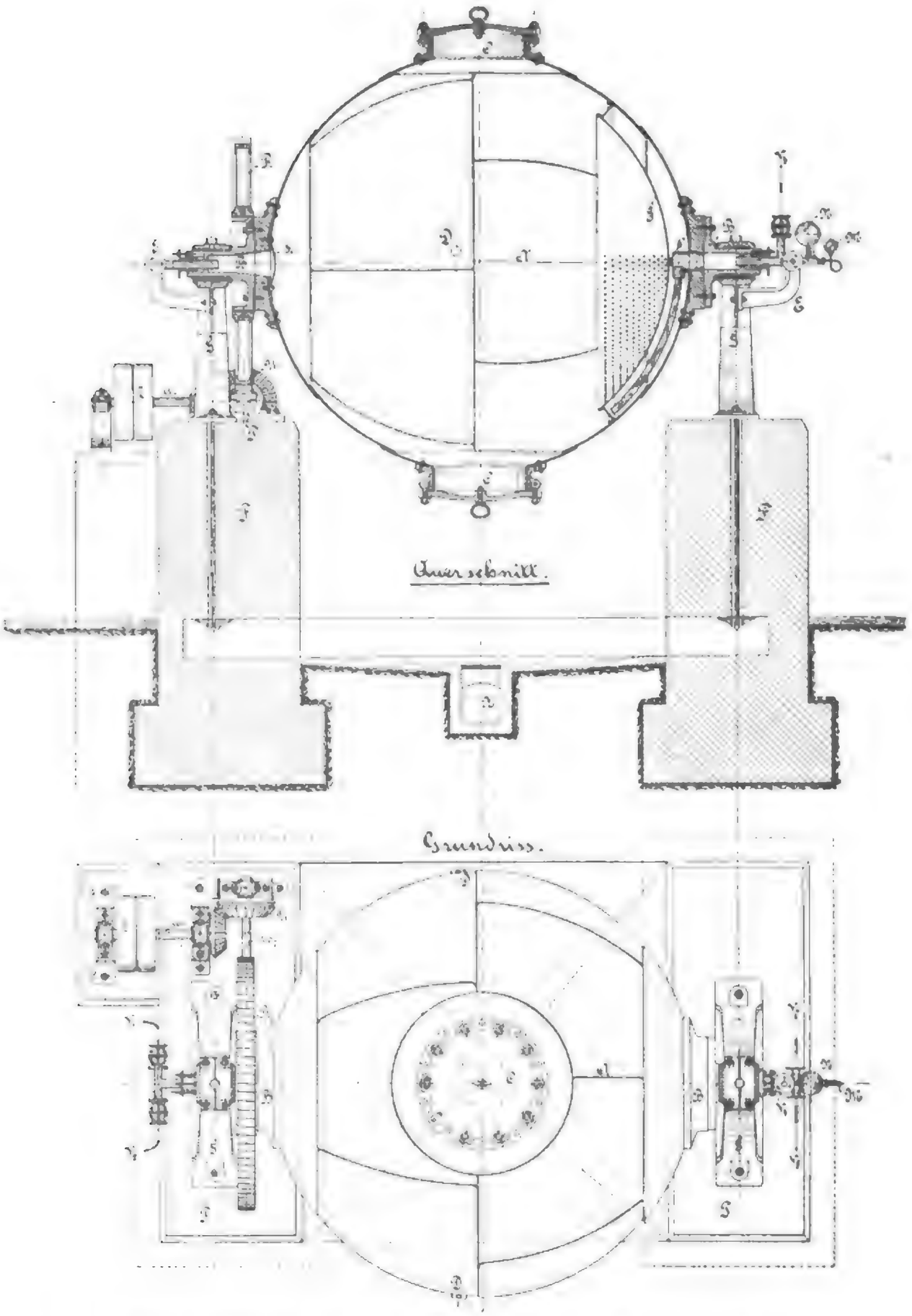


Fig. 7 Vertikal-Querschnitt, Fig. 8 Grundriss. **Kugelkocher der Maschinenfabrik Germania.**

Digitized by Google

innige Durchmischung des Inhaltes ankommt und diese bei obigen Umdrehungen nach der Erfahrung genügend erfolgt, so dürfen dieselben als passend bezeichnet werden.

Die Antriebskraft steht bei gleichem Kocher in direktem Verhältnis zur Umdrehungszahl, d. h. braucht ein Kocher von 2500 mm l. Durchm. bei 1 Umdrehung pro Minute $1^1/_2$ PS., so erfordert er 3 PS. zum Antriebe, wenn man ihn 2 Umdrehungen pro Minute ausführen lässt.

Zum besseren Verständnis der Kochereinrichtung und der Arbeitsweise mit derselben sind die Fig. 7 Vertikal-Querschnitt und Fig. 8 Grundriss eines Kugelkochers gegeben.

Der Kocher ist auf starken Fundamenten F, welche einen Stoffkasten mit Rost und Ablauf x bilden, montirt. Die schmiedeeiserne Kugel A besitzt zwei grosse diametral stehende gusseiserne Flantschen, an welche die hohlen Zapfen B angeschraubt sind; ausserdem zwei weite gusseiserne Mannlöcher C, durch welche die Füllung und Entleerung erfolgt, und zwei Ablasshähne D, welche vor Oeffnung eines oder beider Mannlochdeckel geöffnet werden können, um dem letzten Dampf, sowie der letzten Kochlauge oder dem letzten Rest des Waschwassers den Austritt aus dem Kocher zu gestatten.

Die hohlen Zapfen B ruhen in starken langen Lagern der Gestellböcke G, welche auf den Fundamenten F festgeschraubt sind; sie besitzen Ein- resp. Ausgangsstutzen mit entsprechenden Stopfbüchsen. Die Stutzen werden durch an G festgeschraubte Böckchen E an der Drehung verhindert, sie tragen links die Ventile V_1 und V_2 für Einführung des Kochdampfes und des Waschwassers. Ein kleines Sieb s links im Inneren der Kugel verhindert das Zurücktreten von Stoff nach diesen Ventilen. Der Stutzen rechts hat Ansätze für 3 Ventile V_3, V_4 und V_5; durch V_3 wird der Dampf mittelst des hinter dem grossen Siebe S befindlichen, mit dem Kocher drehenden, bei O abgedichtet befestigten, hierfür nach oben gestellten, gebogenen Rohres abgestossen. Durch V_4 wird bei der gezeichneten Stellung des Rohres (also nach unten) das Hauptquantum der Kochflüssigkeit aus dem Kocher in ein Absitzreservoir geführt und durch V_5 kann etwa angewendetes dünnes Waschwasser nach einer anderen Stelle in ein Reservoir oder den Ablaufkanal der Fabrik abgeführt werden. Ein Sicherheitsventil N und ein Manometer M vollenden die Armatur des Kochers.

Links sehen wir im Auf- und Grundriss den Antrieb. Bei einem Kocher von 2500 mm Durchm. besteht derselbe aus den Lagerungen der Wellen, den Fest- und Losriemenscheiben Z je 500 mm Durchmesser, 120 mm breit, der Welle w_1, dem konischen Räderpaar U Eisen (30 Zähne), auf Holz (36 Zähne). Welle W_2 mit einer aufgekeilten eingängigen Schnecke T und dem grossen auf dem Zapfen B befestigten Schraubenrade R mit 90 Zähnen. Bei einer Umdrehung des Kochers muss also die Vorgelegewelle W_1 $\frac{36}{30} \cdot 90 = 108$ Umdrehungen in der Minute machen.

Von den Seite 54 Fig. 5 dargestellten kegelförmigen Kochern hat die Maschinenfabrik Germania solche von $\frac{1600}{1800}$ mm Durchm., 2700 mm lang, 6,1 cbm Inhalt, und doppelkegelförmige $\diamond$ $\frac{2000}{2200}$ mm Durchm., 3600 mm lang, 12,6 cbm Inhalt geliefert. Besonders die letztere Form soll sich für Strohkocher auch besonders gut bewährt haben.

Die Gebrüder Sachsenberg zu Rosslau in Anhalt bauen ebenfalls seit Dezennien gut bewährte Strohkocher. Fig. 9 S. 58 zeigt, dass hier zu den Ein- und Ausgangssieben noch weitere innere Siebe über den Ablaufhähnen kommen, welche Verluste an Stoff vermeiden und das Ablassen der Kochlauge oder des Waschwassers beschleunigen.

Digitized by Google

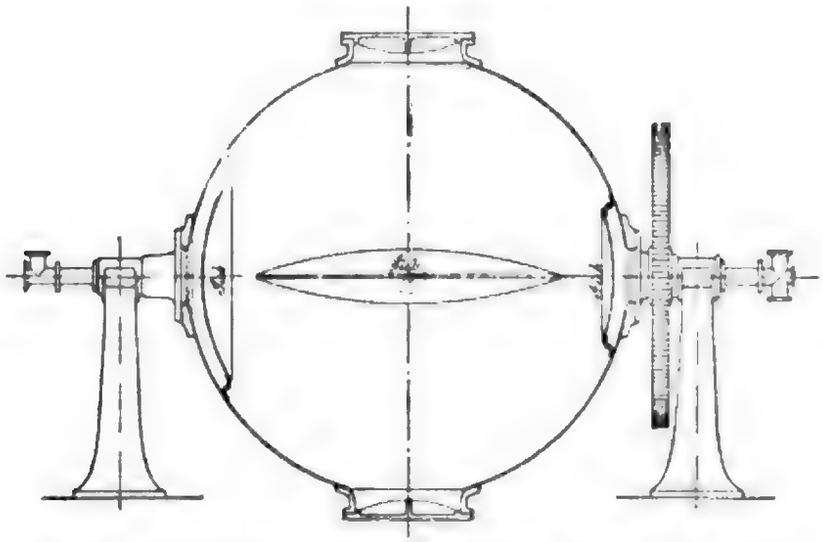


Fig. 9. **Strohkocher. Gebr. Sachsenberg, Rosslau in Anhalt.**

Kollergänge.

Diese Maschinen haben wahrscheinlich schon in der arabischen und ersteuropäischen Papiermacherei eine Rolle gespielt, indem sie als einläuferige Kollergänge, nach Verlassen der Stampfmethode der Lumpen mit Handstämpel im Steinmörser, zum langsamen Zermalmen der Lumpen dienten. Sie sind durch die mehrhämmerigen, mechanisch betriebenen Stampfwerke (Deutsche Geschirre) etwa im XII. Jahrhundert abgelöst und kamen dann erst wieder in neuerer Zeit zum Auflösen von Papier und erweichten kurzfaserigen Papierstoffen, z. B. gekochtem Stroh, in Gebrauch.

Die neuere Bauart der Kollergänge bis um das Jahr 1870 war im Gegensatz zu den alten einläuferigen schon stets zweiläuferig.

Auf einem horizontalen, kreisrunden Boden B, Fig. 10, aus Stein oder Eisen, rollten zwei vertikal stehende Läufer L aus Stein, auf einer horizontalen, starren Achse AA in Steinbüchsen sitzend und gegen Abrollen durch Keile gesichert. Die Achse konnte in einem Schlitz der vertikalen, von oben oder unten angetriebenen Welle V, je nach der Dicke des auf dem Bodenstein befindlichen Mahlgutes auf- und absteigen. Der Bodenstein B war von einem Teller aus Holz oder Eisen umgeben, um grössere Mengen Rohstoffes eintragen zu können. Zwei oder mehr sogenannte Streichschaber sorgten dafür, dass das Mahlgut auf der horizontalen Fläche gewendet und immer wieder unter die Steine geschafft wurde. Durch Anbringung einer grösseren Thür im Teller und eines dritten hoch- und tiefstellbaren Schabers war eine Entleerung der Maschine von fertig gekollertem Stoffe ermöglicht.

Die Maschinen bewährten sich für Auflösen von Altpapier und zum Vormahlen gekochten Strohes vorzüglich, besonders thaten sie beim Zerdrücken der Strohknoten unersetzliche Dienste. Die Maschinen sollten nun immer mehr leisten, sie wurden daher mit höheren Tellern versehen und immer stärker betragen und da ergab sich bei der beschriebenen Konstruktion (beide Steine auf einer starren Achse), dass das voneinander abhängige Zweistein-System durch öfteres Schiefstellen ungleichmässig arbeitete, oder dass das ganze Stoffquantum sich vor den zwei Steinen aufhäufte und die Steine in's Rutschen kamen. Hierdurch wurde Kraft vergeudet und Stoff gewaltsam zerstört, d. h. zu feinem Pulver zerrieben.

Abhilfe schafften die seit etwa 1870 angewendeten Kurbelaufhängungen jedes Steines für sich; damit wurde erreicht, dass die Achse vertikal stehender Steine (Fig. 10) stets parallel der ebenen Bodenfläche blieb, wie hoch oder tief auch der eine oder andere Stein stieg.

Die Wirkungsweise der Roll- oder

Digitized by Google

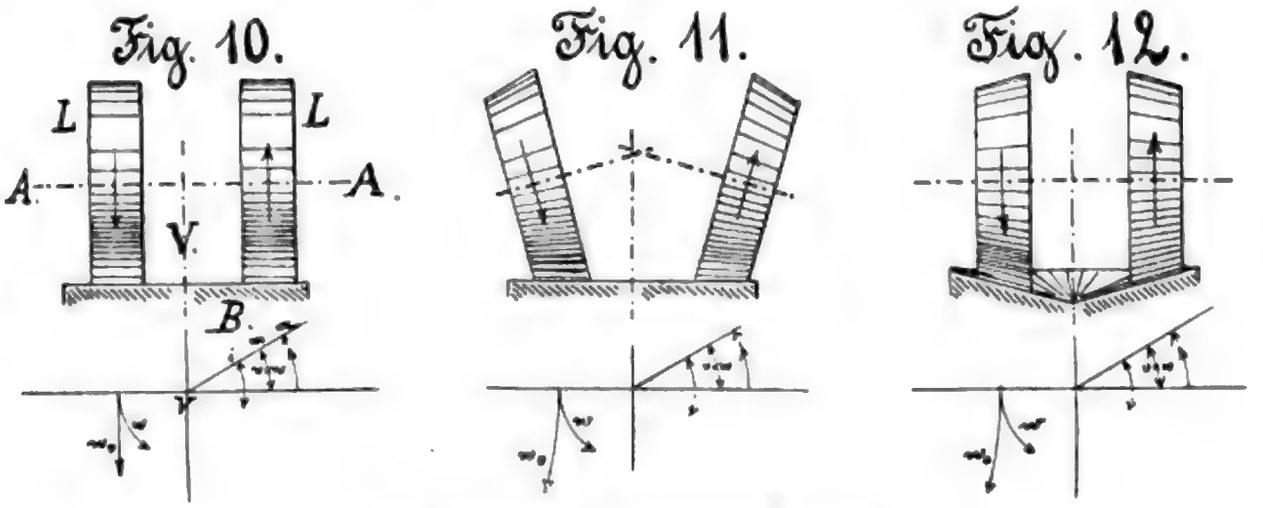


Fig. 10, 11 und 12 **Kollergangs-Systeme.**

Kollersteine auf dem Bodenstein ist nach der Fig. 10 unten gegebenen Skizze B leicht zu verstehen. Die Läufer wirken zunächst auf das Mahlgut mit ihrer vollen Schwere drückend. Die Cylinderkörper haben das Bestreben, in der Richtung w_0 (Fig. 10 unten links) auf dem Boden B fortzumarschiren, werden aber durch die Kurbelaufhängung gezwungen, sich im Kreise um die vertikale Welle, also in Richtung w zu bewegen; dadurch entstehen zunächst Zerrungen, Klemmungen und infolge davon Reibungen im Kurbelmechanismus, welche Arbeitsverluste für den Betrieb mit sich bringen.

Die nützliche Arbeit besteht aber infolge hiervon nicht nur in der schon erwähnten Knetwirkung infolge des Rollens des schweren Steines über eine weiche Masse, sondern es tritt noch eine gleitende Reibung zwischen dem Boden und den Läufern ein, die, sich unter dem hohen Druck der massiven Läufer vollziehend, zu einer recht grossen Wirkung wird.

Um dies zu verstehen, haben wir zwei Geschwindigkeiten zu beachten. Alle Punkte des Cylinderumfanges haben in der Cylinderfläche selbst eine gleiche Geschwindigkeit v; die jeweilige axiale Berührungslinie des Cylinders L auf dem Boden hat aber für ihre einzelnen Punkte verschiedene Bogenwege zu durchlaufen; die Länge dieser Wege wächst proportional mit der Entfernung des betrachteten Punktes von der Vertikalachse V. Ist beispielsweise Vi = 400, Vm = 600, Va = 800 mm, so verhalten sich die Bogenwege von i : m : a = 2 : 3 : 4, d. h. Punkt a der Berührungslinie marschirt doppelt so schnell, als der Punkt i. Nehmen wir an, in dem Mittelkreis m der Steine L finde reines Abrollen auf der Bodenfläche statt, so ist an allen anderen Punkten zwischen i und a (mit Ausnahme von m) kein reines Abrollen denkbar; für den Kreis um V durch i ist die Umfangsgeschwindigkeit des Steines v zu gross, für den Kreis durch a ist sie zu klein. Die Wege der gleitenden Reibung erkennt man aus folgender Tabelle:

	Der Punkte		
	i	m	a
Weg w auf dem Boden .	2	3	4
Weg v des Umfanges . .	3	3	3
Weg für gleitende Reibung	—1	0	1

Wir erkennen hieran, dass bei i eine rückwärts gerichtete gleitende Reibung, im besprochenen Falle auf einem Wege $\frac{v}{3}$, bei a eine vorwärts gerichtete gleitende Reibung auf einem Wege $\frac{v}{3}$ stattfindet. Diese gleitende Reibung bewirkt bei sich berührenden Steinflächen Abnützen der Steine, bei zwischenliegenden Stofflagen Zerstörung des Zusammenhanges des Papieres oder der er-

Digitized by Google

weichten Pflanzenteile in Einzelfasern. Es ist klar, dass die Gleitungswege von i resp. a bis m allmählich bis auf 0 abnehmen, doch lehrt die Praxis, dass bei gehöriger Wendung des Materiales auf dem Bodenstein die Auflösung ausserordentlich schnell und mit Aufwendung von verhältnismässig geringer Arbeit (Kraft) vor sich geht.

Es ist ferner klar, dass mit der Vergrösserung der Breite des Steines, also der Entfernung i bis a die Gleitungswege wachsen und damit die reibende oder auflösende Wirkung der Läufersteine zunehmen muss.

Ja der Verfasser ist der Ansicht, dass die einfache Verbreiterung der cylindrischen Läufersteine, wenn verstärkte Reibung verlangt wird, aus zwei Gründen besser ist, als die Anwendung der in Fig. 11 und 12 veranschaulichten Prinzipien (Fig. 11 Prinzip des M. Kastler'schen Kollerganges D. R. P. No. 37834, Fig. 12 Prinzip des Ernst Hoffmann'schen Kollerganges D. R. P No. 66438), durch die ja zweifellos auch die Gleitungswege und damit die Leistung der Läufersteine erhöht werden. Erstens werden die Zerrungen, Klemmungen und die dadurch im Kurbelmechanismus hervorgerufenen Reibungsverluste bei beiden Systemen noch grösser, als bei Kollergängen des Systems Fig. 10, da die Rollwege w_0, welche die konischen Steine, nicht festgehalten, machen würden, von den Zwangwegen w noch stärker abweichen, als bei den cylindrischen Läufern; zweitens werden beim Steigen der konischen Steine infolge mehr oder weniger dicker Stofflagen die Mahlflächen der Läufer nicht parallel den Bodenflächen bleiben und auf ihrer Breite also ungleich drücken und reiben, was zu verwerfen ist.

Bei der Konstruktion Fig. 11 wird ausserdem das Kippmoment, welches im Schwerpunkt des Steines wirkt, die Reibungsverluste in den Steinbüchsen noch mehr erhöhen, als bei vertikal stehenden Steinen, die an Kurbeln aufgehängt sind.

Wie stark andererseits die Gleitungswege bei Steinen wachsen, die innen 10 pCt. grösseren Durchmesser haben, als aussen, sieht man aus folgender Tabelle:

	Der Punkte		
	i	m	a
Wege w auf dem Boden	2	3	4
Weg v des Umfanges	3,15	3	2.85
Weg für gleitende Reibung	—1,15	0	1.15

Die genau gleich günstige Reibungsvergrösserung würden wir, wie schon angedeutet, erzielen, wenn wir die vertikal gestellten cylindrischen Steine (Fig. 10) um 15 pCt. verbreitern würden. So sieht man thatsächlich heute die früher eingehaltene Steinbreite von 400 mm auf 450 bis 500 mm vergrössert. Die patentirten Systeme haben, wenn sie auch Liebhaber und Verteidiger fanden, die ältere Bauart keineswegs verdrängt.

Die Kollergänge waren zum Vor- und Fertigmahlen von Stoff zu Strohpapieren und Strohpappen in Frankreich schon vor 1870 im Gebrauch, doch ist das einfache System zweier Steine auf einer starren Achse dort allgemein verbreitet gewesen. Das Kurbelsystem, und zwar ein solches mit sehr langem Kurbelarm wurde Anfang der 70er Jahre vom Civilingenieur C. Nagel-Hamburg in Deutschland eingeführt. Die Konstruktion mit kurzen, starken Kurbeln kam bei uns später in Gebrauch.

Beide Systeme haben indes ihre Vor- und Nachteile.

E. Kirchner's Rahmenkollergänge. Verfasser führte 1878 bis 1886 für das In- und Ausland über 100 Kollergangs-Anlagen, vorwiegend solche mit langen Kurbeln oder in Rahmenkonstruktion, ähnlich den Nagel'schen und einige auch mit kurzen Kurbeln aus.

Fig. 13 giebt ein Bild beider Konstruktionen. Rechts die verbesserte Rahmenkonstruktion System Kirchner mit Antrieb von unten in grösster Ausführung (1900 mm Durchm. der Läufer), links das Kurzkurbelsystem in kleinster Kirchnerscher Ausführung (1000 mm Durchm. der Läufer) mit Antrieb von oben.

Digitized by Google

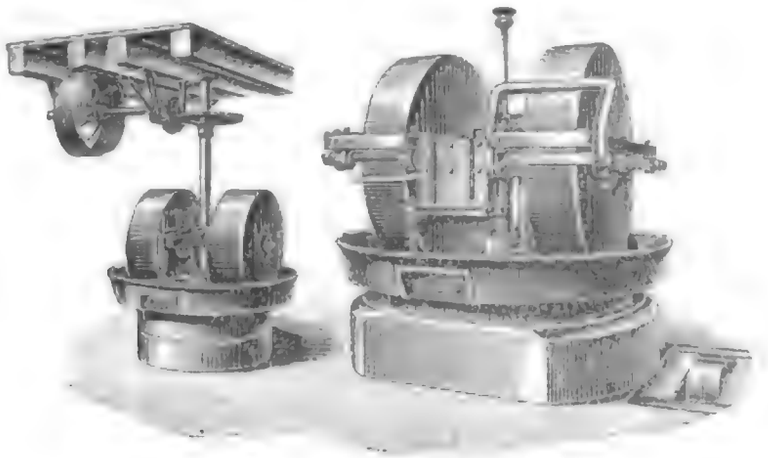


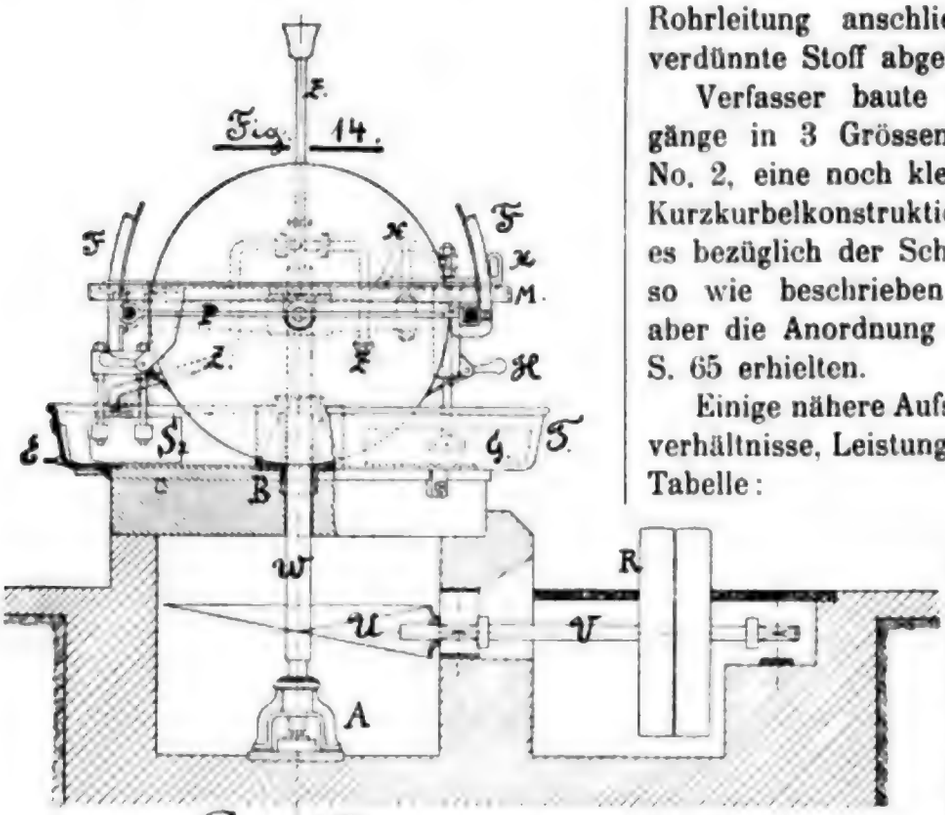
Fig. 18. **Kirchner's Kollergänge.**

Fig. 14 zeigt einen Aufriss, Fig. 15 einen Grundriss der ersteren Maschine auf S. 62. Mittelst Fest- und Losriemenscheiben R, Vorgelegewelle V und dem konischen Rädervorgelege U wird die Vertikalwelle W von unten in langsame Drehung versetzt.

Diese Welle ist unten in einer Spurpfanne mit einem Halslager A und oben in einem zweiten Halslager B, welches am durchbohrten Bodenstein verschraubt und vergossen ist, solide montirt. Das Lager B ist von einer schützenden, genau central befestigten, cylindrischen Glocke überdeckt, so dass der kleine Streichschaber S_1 (Fig. 15) den zu kollernden Stoff von der Mitte fortschiebt. Dieser Schaber ist wie der grosse äussere Streichschaber S_2 an dem auf der Welle W festgekeilten Querhaupt Q mittelst starker Stangen und Schraubenmuttern befestigt und etwas in Höhe verstellbar.

Das Querhaupt trägt ferner die horizontalen Stangen C_1, C_2 (Fig. 15), welche von C_2 bis durch einen Schlitz im Querhaupt vierkantig ausgeführt und von da bis C_1 rund abgedreht sind. Die Spannstangen P, welche je die Endpunkte C_1 der einen und C_2 der anderen Stange verbinden, sowie durch die solide Befestigung der Stangen am Querhaupt, ist nun ein fester äusserer Rahmen geschaffen, welcher zur soliden Aufhängung der Läufersteine L_1 und L_2 geeignet erscheint. Jeder dieser Steine ist nämlich von einem soliden schmiedeeisernen Rahmen M umgeben, welcher bei C_1 in angeschraubten gusseisernen Lagern drehbar ist, in der Mitte die Lager für die Steinachszapfen trägt und am Ende C_2 durch je einen Bügel oder Führungsarm F am seitlichen Ausweichen verhindert ist. Wir erkennen, dass dadurch die Steine in Kurbeln hängen, die länger als der Halbmesser des Steines sind; ausserdem sind Klemmungen in diesem Kurbelmechanismus ganz vermieden und die Reibungen sowie die Abnutzungen in den Lagern und Führungen auf ein Minimum gebracht. Die Steine werden bei der Drehung, jeder unabhängig vom anderen und durch den starken Rahmen vertikal gehalten, je nach Höhe der Stoffschicht auf- und absteigen können. Die Streichschaber S_1 und S_2 besorgen eine tadellose Wendung und Verschiebung des Stoffes unter die Steine. Die ebene Fläche des Bodensteines ist durch einen Teller T mit schrägem (mit der Zeit höher und höher gestalteten) Rande vergrössert, um möglichst viel Stoff eintragen zu können. Zum Entleeren feucht gekollerten Stoffes dient die Schiebethür E, wobei der Auswerfschaber G durch Hebel- und Klinkmechanismus x nach und nach aus der ursprünglich hochgezogenen Stellung in die Fig. 14 gezeichnete Tiefstellung gebracht wird. Will man den Stoff verdünnt ableeren, so lässt man durch die Netzeinrichtung z, event. auch durch einen besonderen Wasserschlauch schnell und viel Wasser auf den Teller und zieht den Schieber D (Fig. 15), an welchen sich eine

Digitized by Google



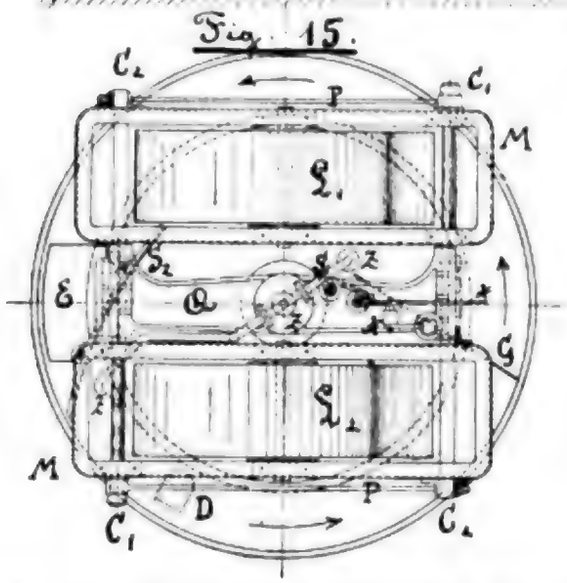


Fig. 14 und 15. **Kirchner's Rahmen-Kollergang.**

Rohrleitung anschliesst, durch die der verdünnte Stoff abgeführt wird.

Verfasser baute seine Rahmenkollergänge in 3 Grössen, No. 0, No. 1 und No. 2, eine noch kleinere No. 3 wurde in Kurzkurbelkonstruktion ausgeführt, wobei es bezüglich der Schaber, des Tellers etc. so wie beschrieben blieb, die Kurbeln aber die Anordnung der späteren Fig. 18 S. 65 erhielten.

Einige nähere Aufschlüsse über Grössenverhältnisse, Leistungen etc. giebt folgende Tabelle:

Wie aus den Fig. 14 und 15 ersichtlich ist, stehen die Steine L_1 und L_2 verschieden weit von der Vertikalwelle entfernt; die Nachrechnung für No 1 ergibt, dass die Geschwindigkeit pro Sek., mit der der Läufer über den Boden rollt, etwa $v = w = 0{,}45$ m für den inneren Stein L_2 und etwa $v = w = 0{,}6$ m für den äusseren Stein L_1 ist. Diese bewähren sich. Versuche hatten den Verfasser belehrt, dass bei einer schnelleren Bewegung der Kollersteine die Leistung des Kollerganges lange nicht im Verhältnis zum höheren Kraftverbrauch steht.

Andere Maschinenbauer haben mehr Umdrehungen eingeführt, indes zum Nachteil der Leistung und Haltbarkeit der Maschine.

Die Vorteile der Rahmenkonstruktion

E. Kirchner's Kollergänge um 1885.

No.	Bodenstein-Durchm. und Dicke in mm	Läuferstein-Durchm. und Breite in mm	Läufer-Gewicht je kg	Maschinenteile Gew. kg	Umdr. der Welle à Min.	Kraft etwa PS.	Eintrag tr. ged. Stoff etwa kg	Leistung in kg tr. à 24 Stdn.	Raumbedarf ohne Bedienungsraum
0	2100×350	1900×400	2800	4500	6	6—8	150	2500–5000	3,5 m Dchm.
1	2000×300	1600×400	2000	3100	8	4—6	100	1500–3000	3,0 » »
2	1620×300	1300×400	1300	2100	10	2½—4	75	1000–2000	2,4 » »
3	1300×280	1000×350	700	1500	12	1¾—3	50	600–1300	2,0 » »

Digitized by Google

liegen in der Vermeidung alles Eckens und Klemmens im Kurbelmechanismus, in der Verringerung der Reibung durch Anwendung ausserhalb des Steines liegender kleiner Steinzapfen und langer Kurbelarme mit besonderer Führung in zweifacher Kurbellänge, welche Einrichtung ein leichtes Steigen und Fallen der Steine selbst bei grossen Differenzen der Stoffschichthöhe und beim Dickeintragen ermöglicht und ein stets vollbreitiges Mahlen der Läufer bedingt. Das lästige, störende Zusammenschieben des Stoffes vor den Steinen auf dem Teller ist gänzlich vermieden. Dieses Zusammenschieben bringt Kraftverluste, periodischen Stillstand, gewaltsames Zerreiben guter Stofffasern und Schädigung, unter Umständen auch Brüche bei starrachsig gelagerten, oder kurzkurbeligen Kollergängen mit sich.

Lästig erscheint vielen Fabrikanten die grosse Fläche, welche der Rahmen etc. dem Staub, dem Schmutz und den Stoffanhängungen darbietet und ist peinliche Reinhaltung aller Teile freilich nicht zu vernachlässigen. Die über den Tellerrand vorreichenden Rahmen verlangen auch eine Freistellung der ganzen Maschine, oder, wo das nicht möglich ist, geeignete Warnungstafeln und Schutzeinrichtungen für die Arbeiter, dass sie nicht zwischen Mauer, Pfeiler, Säulen einerseits und die bewegten Rahmenecken andererseits geraten können. Grösste Vorsicht ist bei der Arbeit des Eintragens und Entleerens an allen Kollergangssystemen geboten!

Ein Hineingreifen in den Teller während des Ganges, sowie das Hineinfassen mit Fingern und Händen in die Entleerungsthür während des Leerens und Eintragens, welche Arbeiten während der Bewegung des Kollerganges geschehen, haben schon öfter Finger, Arme, ja sogar den ganzen Mann gekostet und sollte bei strengster Strafe überall untersagt werden. Wichtig ist auch, die Kollergänge mit gut und leicht funktionirenden Ausrückungen des Antriebes zu versehen, damit bei aussergewöhnlichen Zufällen und in der Gefahr ein plötzliches Abstellen ermöglicht ist.

Kollergänge mit kurzen Kurbeln. Der Kurzkurbelmechanismus (auch Schleppkurbelmechanismus genannt) hat den Vorzug, der Verschmutzung weniger Fläche zu bieten. Die Gefahr durch aussen vorstehende Teile existirt ebenfalls bei ihnen nicht, aber die Klemmungen, Eckungen und Reibungen in langen Steinbüchsen etc. sind grösser, das Steigen der Steine vollzieht sich weniger leicht und der Bruch einer Kurbel führt oft arge Zerstörungen und Schäden mit sich. Vor letzterem Vorkommnis kann nur sehr solide Konstruktion und vorzügliches Material der Kurbeln schützen.

Uebrigens scheint die Kurzkurbelkonstruktion für die meisten Fälle der Rahmenkonstruktion durch eine neuerliche andere Verbesserung den Rang abgelaufen zu haben, welche die Rahmen unmöglich macht.

Kollergang mit hoher Schale und ohne Schaber. Herr August Banholzer (z. Z. Direktor zu Weissenborn in Sachsen) sah in Spanien einen Kollergang, dessen Teller gegenüber der bisherigen Form bedeutend erhöht und eigenartig geformt war, so dass viel grössere Quanten Mahlgut eingetragen werden konnten. Die Vorteile dieser Tellererhöhung erkennend, liess genannter Herr von der Firma Gebr. Bellmer in Niefern und der Maschinenbau-Gesellschaft Zweibrücken (Rheinpfalz) Kollergänge mit hoher Schale anfertigen, führte somit dieses verbesserte Kollergangssystem in Deutschland ein. Es ergab sich im Betriebe, dass für tadellosen Aufschluss der Stoffe, die man zu kollern gewöhnt ist, gar keine Schaber mehr notwendig waren.

Fig. 16 giebt ein Bild eines solchen Kollerganges mit 1 m hoher Schale und ohne Schaber, wie ihn die Maschinenbau-Gesellschaft Zweibrücken mit Bodenstein, 1930 mm Durchm., 400 mm Dicke, und Läufersteinen, 1600 mm Durchm., 500 mm Breite, heute (1899) bereits in 25 Exemplaren ausgeführt hat. Ein Blick auf den Fig. 17 im Aufrissschnitt und Fig. 18 im Grundriss in $^1/_{40}$ nat. Gr. vom Verfasser gegebenen Entwurf lässt die grosse Ver-

Digitized by Google

Fig. 16. **Kollergang mit hoher Schale und ohne Schaber der Maschinenbau-Gesellschaft Zweibrücken.**

einfachung des Kollerganges gegen die Rahmenkonstruktion (Fig. 14 und 15 S. 62) erkennen.

V ist die durch die Halslagerbüchse A im Stein B central gelagerte Welle, welche oben das Querhaupt Q mit den in ihm drehbaren Kurbeln K_1 und K_2 für die Läufersteine L_1 und L_2 trägt. Der innere Stein L_1 bewegt sich dicht an der Büchse A. Die Schale oder der Teller S ist ferner so geformt, dass die äussere Kreiskante des Steines L_2 dicht an ihrer Wandung streicht; an den Punkten z sind vier geschlossene, gut funktionirende Schmierbüchsen für die Drehzapfen der Schleppkurbeln angebracht. E ist eine grosse Entleerungsthür im Teller.

In den Kollergang oben gegebener Grösse, wie ihn die Maschinenbau-Gesellschaft Zweibrücken ausführt, lassen sich etwa 200 kg tr. ged. Papier oder Stoff eintragen, die beim Eintragen allmählich genetzt werden. Die Welle V macht 8 Touren p. Min. (übereinstimmend mit Kirchner's Kollergang No. 1 gleicher Läuferdurchmesser, vergl. Tabelle S. 62). Zweibrücken gibt nach einer Kraftmessung die nötige Betriebskraft des Kollerganges auf 13 PS. bei 218 kg Eintrag und seine Leistung in 24 Stunden für Papierausschuss und Cellulose auf etwa 3300 kg an.

Vergegenwärtigen wir uns die Arbeit dieses Kollerganges mit einem so grossen Stoffinhalt auf der Schale, so ist zu beachten, dass der innere Stein dicht an der Halslagerbüchse A und der äussere Stein dicht an der Schale S gehen. Der ganze Inhalt der Schale ist dadurch in fortwährender Bewegung und Mischung begriffen. Der innen laufende Stein ersetzt den inneren Schaber (S_1 Fig. 15), der aussen laufende den äusseren Schaber (S_2 Fig. 14/15). Ersterer reibt den Stoff ausser am Boden auch zwischen Läufer und Büchse, er drängt den Stoffberg nach aussen, letzterer reibt den Stoff ausser am Boden auch energisch an der Schale und drängt den Stoff nach innen Hinter den Steinen fallen die Stoffberge wieder zusammen. Die energische Bewegung und Mischung bei erhöhter Knet- und Reibearbeit zwischen den Maschinenteilen und den Stoffteilen unter sich lassen

Digitized by Google

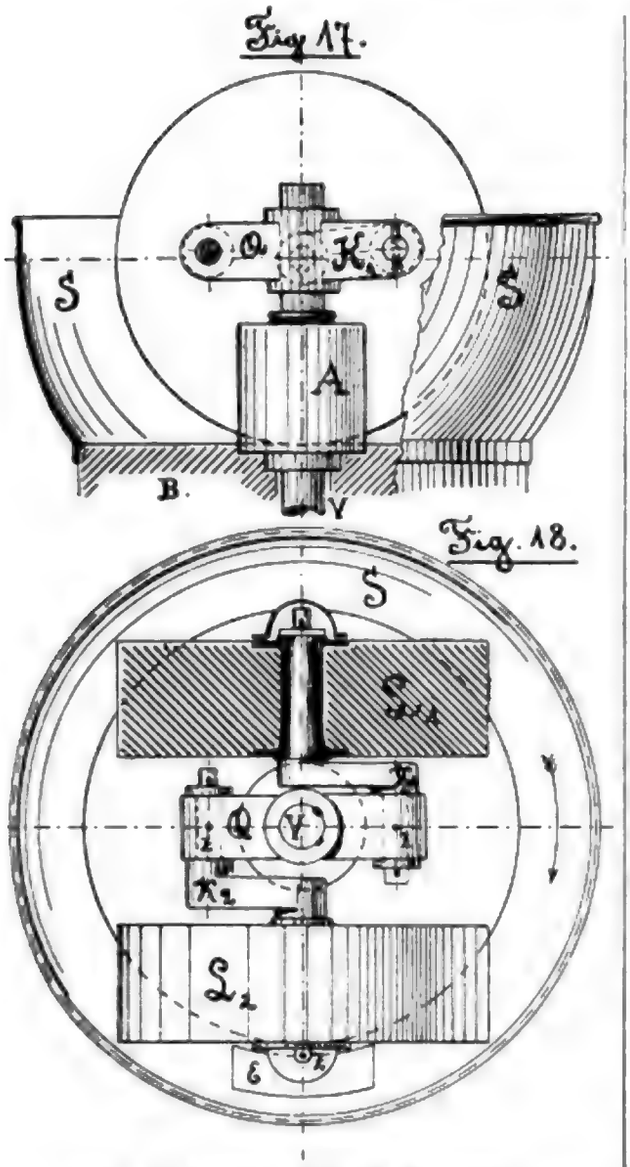


Fig. 17 Aufriss, Fig. 18 Grundriss.
Kollergang mit hoher Schale, ohne Schaber.

es glaubwürdig erscheinen, dass der Kollergang etwa doppelt so viel leistet, als andere Systeme, und dass die seitens nicht vollkommen Vertrauter in der Fachlitteratur ausgesprochenen Zweifel, ob dieser Kollergang ohne Schaber die Arbeit des Auflösens und Mahlens eben so sicher und durchaus gleichmässig besorge, wie Kollergänge mit Schabern, hinfällige sind. So beantwortet Banholzer die hierauf gerichtete Frage des Verfassers dahin, dass die Leistung des Kollerganges des neuen Systemes weit über derjenigen jedes anderen Systemes stehe. Dies ist das Urteil eines Fachmannes, der viele Jahre mit Kollergängen beider Systeme (mit und ohne Schaber) gearbeitet hat. Die Vorteile des grossen Eintrages bei Anwendung der 1 m hohen Schale und die Verringerung der Gefahr für die Bedienung leuchten ohne weiteres ein.

Das Gewicht der Eisenteile für den Zweibrückener Kollergang wird auf etwa 5000 kg angegeben. Das Gewicht eines Sandsteines 1600 mm Durchm., 500 mm dick ist etwa 2500 kg. Die Gleitungsreibung wächst wegen Verbreiterung der Mahlbahn (um 25 pCt. gegen Kirchner's Breiten) nach den obigen ausführlichen Darlegungen ebenfalls noch ansehnlich.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass diesem neuen Kollergange für Zwecke der Papierindustrie die Zukunft gehört.

Kollergänge mit drehbarer Schüssel und Mahlbahn, bei welchen die zwei Läufer in Gabeln unabhängig von einander um eine feststehende horizontale Achse auf- und absteigen, im übrigen aber mit den Schabern fest an einem Platze verbleiben, sind ebenfalls konstruirt und zum Pulverisiren und gleichzeitigen Sortieren trockener Materialien mit Vorteil eingeführt worden.

Verfasser glaubt indessen, dass diese Konstruktion für unsere Zwecke weniger geeignet sei, als die bewährten, vorbesprochenen Konstruktionen. Schon die Fassung eines dicken, schweren Bodensteines mit der Schüssel zu einem Stück, deren horizontale, genau centrale Drehbewegung und Balanzierung auf 4 bis 6 Rollen, endlich die Einrichtung einer schnellen Entleerung an einem Punkt, bringen konstruktive Komplikationen und Schwierigkeiten mit sich.

Das Material der Kollersteine.

Ueber dieses Thema ist viel geschrieben und die verschiedensten Ansichten über die Zweckmässigkeit des einen oder anderen Materiales sind ausgesprochen worden.

Der Verfasser giebt hier seine bei vielfacher Lieferung von Kollergängen und durch Führung dieser Maschinen in von ihm geleiteten Betrieben gesammelten Erfahrungen.

Digitized by Google

Das Material der Boden- und Läufersteine ist von sehr grossem Einflusse auf die Leistung eines Kollerganges. Sich spiegelglatt laufende Steine sind ungeeignet, oder verlangen von Zeit zu Zeit eine künstliche Schärfung, ähnlich wie das im Abschnitt III. A. S. 35/7, S. 58 und S. 93 bis 100 ausführlich für Schleifsteine und Raffineursteine besprochen war.

Steine, welche sich schnell und stark abnutzen, sind ungeeignet, weil sie die Stoffe verunreinigen und baldigen kostspieligen Ersatz der Steine beanspruchen. Zu weiche oder auch spröde Steine sind ebenfalls ungeeignet, da die Läufer sehr bald die Kanten verlieren, erstere auch den Stoff übermässig versanden oder verschmutzen.

Kollersteine sollten hart und dabei nicht spröde sein. Ihrem Wert nach führe ich als geeignete Steinarten: Lavasteine, harte Quarzsandsteine und quarzige Granite an.

Die Porosität, die Feinheit des Kornes, die Struktur der Gesteinmasse hat sich nach dem Material zu richten, welches aufgelöst, zerquetscht oder gemahlen werden soll.

Für Zerquetschen der Strohknoten und Vormahlen gelben Strohstoffes, zum Kollern von Braunholzstoffen, IIa- und IIIa-Sulfitstoffen, sowie Auflösen aller ordinären Pappen und Papiere einschliesslich Zeitungsdruck und Holzschliff können gröberporöse Lava- und grobkörnige harte, poröse Quarzsandsteine dienen; beide Arten versprechen die höchste Leistungsfähigkeit.

Zum Auflösen der Stoffe für Mittelpapiere oder deren Ausschuss, bei denen es auf Erhaltung zarter Farben ankommt, ist der feinerporöse Lavastein noch angängig, aber schon ein harter, feinporiger Sandstein von mittlerem Korn vorzuziehen.

Für die Stoffe feinster Papiersorten in weissen und zarten Farbtönen sind sehr harte, feinkörnige, etwas poröse Sandsteine oder helle, harte Granite mit dicht eingesprengten Quarzteilen anderen Steinen vorzuziehen.

Oft ist die Nähe eines Steinbruches bestimmend für die Wahl des Steines, was nicht richtig ist.

Für die Leistung in quantitativer und qualitativer Beziehung spricht die Güte des Steines zu stark mit, so dass die Frachtkosten nicht massgebend sein sollten.

Das Sprichwort, »dass zwei harte Steine nicht gut mahlen« hat auf Kollergänge keine Anwendung.

Die Steine arbeiten überhaupt nur Fläche gegen Fläche, wenn der Kollergang geleert ist, oder der Stoff zu dünn ist.

Die Steinarten sollten eine natürliche Rauhigkeit infolge Körnung, Porosität und Struktur haben und diese auch bei erfolgender Abnutzung nicht verlieren. Selten ist dies bei den Graniten der Fall.

Gussciserne glatte und schwach geriffelte Bodenplatten sind zu verwerfen, da sie in kurzer Zeit spiegelglatt werden und die Leistung eines Kollerganges sehr herabmindern.

Auch tief geriffelte Gussplatten und Stahlmessergrundwerke sind zu verwerfen, da sie die Läufersteine schädigen und ein Zwischenklemmen und unzeitiges Losgehen ungelöster Stoffteile veranlassen.

Die verschiedenen Lava-, Sand- und Granit-Steine des Handels machen alle derlei Künsteleien überflüssig!

Die Führung und Bedienung der Kollergänge muss wie jede verantwortliche Ausführungsarbeit in der Fabrik gelernt werden.

Hier sei nur darauf kurz hingewiesen, dass für die höchste Mengenleistung eines Kollerganges auf die richtige Feuchtigkeit des Stoffes gehalten werden muss. Gelbstroh aus dem Kocher, mehrere Stunden abgekühlt und abgetropft wird die richtige Feuchtigkeit haben, um vorteilhaft in etwa 1/4 bis 1/2 Stunde Arbeit vorgequetscht (Knoten zerdrückt und grob gelöst), in 3/4 bis 1 Stunde schon fast fertig zerfasert zu sein.

Papiere und Pappen können vorher eingeweicht, oder trocken unter Benetzung auf dem Teller eingetragen werden. Das Eintragen hat in beiden Fällen vorsichtig

Digitized by Google

streuend, in nicht zu grossen Mengen auf einmal, mit nicht zu grosser Schaufel zu geschehen. Bei Zusammenschiebungen des Stoffes und Rutschen eines oder beider Steine ist sofort auszurücken, der Kollergang zurückzudrehen, der resp. die Stoffballen mit einem Haken vorzuziehen und möglichst gleichmässig mit geeignetem Werkzeug (Gabel oder Schaufel) auf dem Teller zu verteilen.

Die richtige Feuchtigkeit des Kollerstoffes wird man getroffen haben, wenn sich aus einer Hand voll Stoff nur unter sehr starkem Druck einige Tropfen Wasser auspressen lassen.

Das Kollern darf nur solange fortgesetzt werden, bis eine vollständige Entfaserung der Papiere oder Stoffe eingetreten ist, bei weiterer Fortsetzung wird unnütz Stoff zerrieben.

Ein längeres Leerlaufen der Kollersteine ist zu vermeiden, da sich die besten Steinarten sobald sie sich leer, oder auch mit wenig Stoff berühren, stark abnutzen, wodurch ihre Lebensdauer verkürzt und der Stoff der nachfolgenden Füllung durch Steinstaub oder Sand verschmutzt wird. In diesem Punkt ist man von der Geschicklichkeit und dem Eifer des Bedienungsmannes sehr abhängig.

Während sich der Kollergang in Bewegung befindet, darf n i e, wie oben schon erwähnt, mit den Fingern, Händen und Armen über den Tellerrand gelangt oder durch die Entleerungsöffnung des Tellers gegriffen werden.

Auch bei dem Kollergang ohne Schaber, wo die Gefahren ja wesentlich verringert sind, ist der Verlust von Gliedmassen bei solchem Gebahren keineswegs ausgeschlossen.

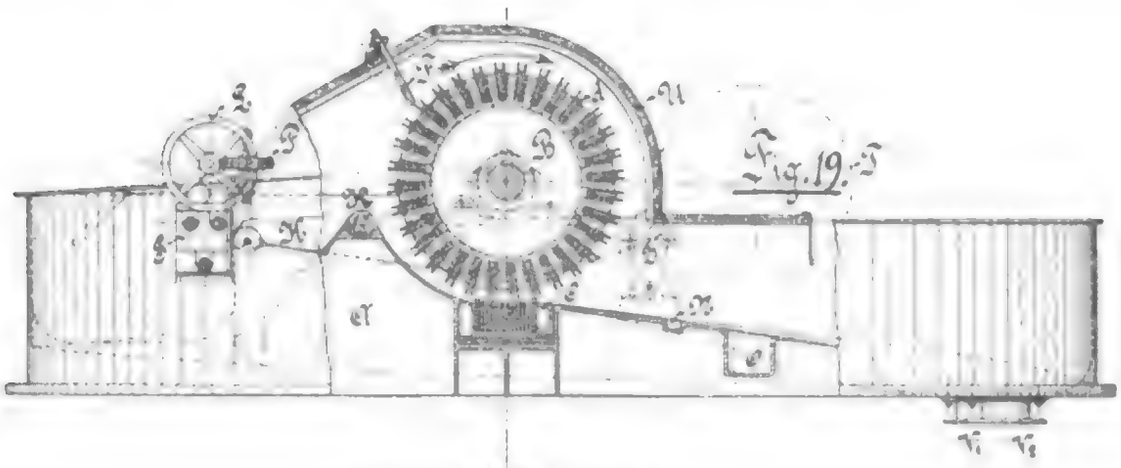
Zwar sind die Schaber, die Hauptursachen der Unglücksfälle, die leider in grosser Zahl an Kollergängen zu beklagen sind, beseitigt, aber die bewegten Steine wirken ja als solche und die äussere Kreiskante des Steines L_2 Fig. 18 Seite 65 wird die Finger, die Hand, oder gar den ganzen Ellenbogen eines Unglücklichen gegen die Kante der Entleerungsthür E der Schale abquetschen, gerade so gut, wie der grosse Streichschaber eines Rahmenkollerganges es gethan hat. Ebenso wird derselbe Stein einen in die Schale tief hineinreichenden Arm zwischen seiner Aussenkante und der Schalenwand zerquetschen können. Grösste Vorsicht ist also bei der Bedienung aller Kollergänge am Platze.

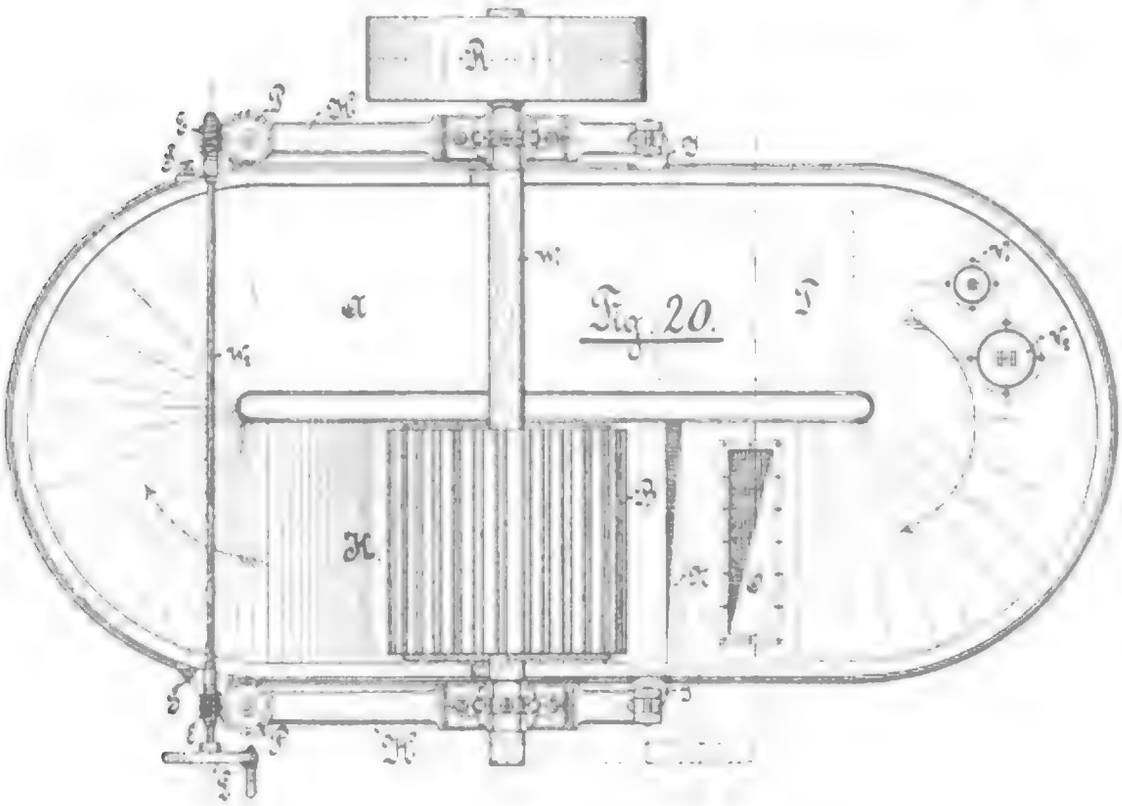
Holländer.

Zur Fertigstellung der Stoffe für gelbe Strohpapiere und Strohpappen dient der bekannte Holländer, welcher in einer guten Ausführung in den Fig. 19 als Ansicht, Fig. 20 als Grundriss und Fig. 21 als Seitenschnitt S. 68 veranschaulicht ist.

In einem länglichen, an den Enden runden Troge A mit vertikalen, verschieden hohen Seitenwänden, schrägem Boden und Kropferhöhung K schwebt über einem mehrmesserigen Grundwerk C die vielmesserige Mahlwalze B. Sie ist samt einer Riemenscheibe R auf einer Welle W festgekeilt, welche mit ihren zwei Lagern durch um die zwei Festpunkte J drehbare zwei Hebel H parallel gehoben und gesenkt werden kann. Die Hebel H hängen mit ihren linken Enden je in einer Zugstange, welche unten Bolzen für Auflage der Hebelenden, oben Gewinde mit Schraubenrad P tragen. Im Schraubenrade sitzt eine entsprechende Mutter für das Gewinde der Zugstange. Die Zugstangen gehen durch die Augen von beidseitig an die Trogwand geschraubten Böckchen G, auf welchen auch die Schneckenräder P aufruhen. Durch Drehen einer Spindel W_2 mit den zwei Schnecken E mittelst des Handrades L werden die Schneckenräder P um genau gleichviel gedreht, dabei werden die Zugstangen, die Hebel und die Lager gleichviel und damit die Walze B in genau horizontal bleibender Lage gehoben oder gesenkt, so dass ein schwächeres oder stärkeres Vermahlen des Stoffes zwischen Grundwerk und Walze ermöglicht ist. Um das Herumschleudern des dünnen Stoffes zu verhindern, ist die Walze durch Haube U geschützt. Der Holzschaber F sorgt dafür, dass kein Stoff von der Walze direkt nach vorn vor die Walze zurück-

Digitized by Google





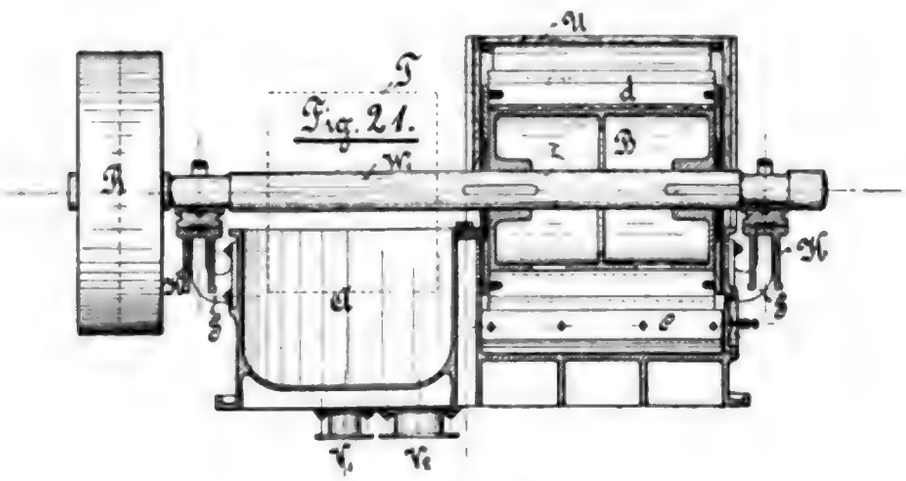


Fig. 19 Aufriss, Fig. 20 Grundriss, Fig. 21 Querschnitt. **Mahlholländer der Maschinenfabrik Germania, Chemnitz.**

Digitized by Google

geführt wird. N ist eine Nagelfangrinne, O ein mit einem Siebe bedeckter Sandfang, T eine Waschtrommeleinrichtung; letztere beiden Einrichtungen fehlen indes meist an den Holländern, die nur zum Mahlen von gelbem Strohstoff dienen. V_1 und V_2 endlich sind Wasch- und Stoffventile, welche zum Abführen von Schmutzwasser resp. Ablassen des fertig gemahlenen Stoffes dienen.

Ein solcher Holländer, etwa 3800 mm lang, 1700 mm breit, 600/650 mm hoch, fasst bei 2500 bis 2600 l Inhalt 100—130 kg tr. ged. Strohstoff, welcher in vorgekollertem Zustande in 1 bis 1½ Stunden fertig gemahlen werden kann. Die mit 64 Stahlmessern armirte Walze, 850 mm Durchm. und 800 mm breit, bewegt sich über dem 15messerigen, etwas schräg gestellten Grundwerk mit 165—170 Umdrehungen per Minute. Der Holländer wiegt etwa 5000 kg und braucht zu seinem Betriebe beim Strohmahlen etwa 6—7 PS.

Die Bedienung des Holländers ist eine sehr einfache. Durch einen am rechten Ende über der Trogwand montirten Hahn oder ein Ventil wird zunächst Wasser eingelassen bis die Walze etwas Wasser fasst und in Umlauf setzt; sodann wird das Quantum vorgekollerten Stoffes schnell vor dem Einlauf der Walze mit der Schaufel oder mittelst Messkästen eingetragen, mit einem Rührscheit verrührt und mehr Wasser so lange nachgelassen, bis die Füllung die angemessene Höhe erreicht hat und der richtige Umlauf des Stoffes erzielt ist. Dann ist der Holländer nach richtiger Einstellung der Walze sich selbst zu überlassen, da die zweckmässige Bauart ein öfteres Rühren mit dem Rührscheit überflüssig macht. Das Ableeren des fertigen Stoffes nach der Rührbütte der Papier- oder Pappenmaschine geschieht durch Ziehen des Ventils V_2.

Tabelle der von der Maschinenfabrik Germania zu Chemnitz gefertigten Holländer.

Stoffinhalt kg tr.	Nettoinhalt l	Trog-			Messerwalzen		Messerzahl		Umdr. pro Min.	Gewicht etwa kg
		Länge mm	Breite mm	Tiefe mm	Durchm. mm	Breite mm	Walze	Grundwerk		
60	1500	3150	1400	550	650	670	52	12	180	3300
75	1800	3500	1500	550	650	720	60	14	180	3600
100	2600	3800	1700	620	850	810	66	16	175	4800
150	3600	4400	2000	650	950	950	72	18	170	5800
200	4700	4900	2300	700	1000	1000	75	20	160	7200
300	7200	5600	2400	780	1050	1150	81	22	150	9500
450	9200	6000	3000	850	1250	1500	90	24	130	12000

Der Stoffgehalt der Flüssigkeit im Holländer ist in dieser, dem Spezialkatalog der Firma entnommenen Tabelle mit 4 bis gegen 5 pCt. angenommen. Von gelbem Strohstoff, der spezifisch schwer ist, dürften die aufgeführten Holländer etwas mehr aufnehmen.

Wie die hier aufgeführte Firma, so haben sich noch viele andere deutsche Maschinenfabriken den Bau der alten Mahlholländer mit offenem Troge und die Verbesserung seiner Einzelheiten angelegen sein lassen.

Es sei hier noch die mir zur Verfügung gestellte Bauart der Mahlholländer der Firma J. M. Voith in Heidenheim besprochen. Auf Seite 70 zeigen Fig. 22 einen Aufriss, Fig. 23 einen Grundriss der Voith'schen Holländer.

Die obere Kropfkante ist bis über das Walzenmittel gelegt, wodurch der Stoff höher gehoben wird, der Boden ist stark abfallend und mit den Seitenwänden durch starke Hohlkehlen verbunden. Die Messerzahl in der Walze und dem Grundwerk,

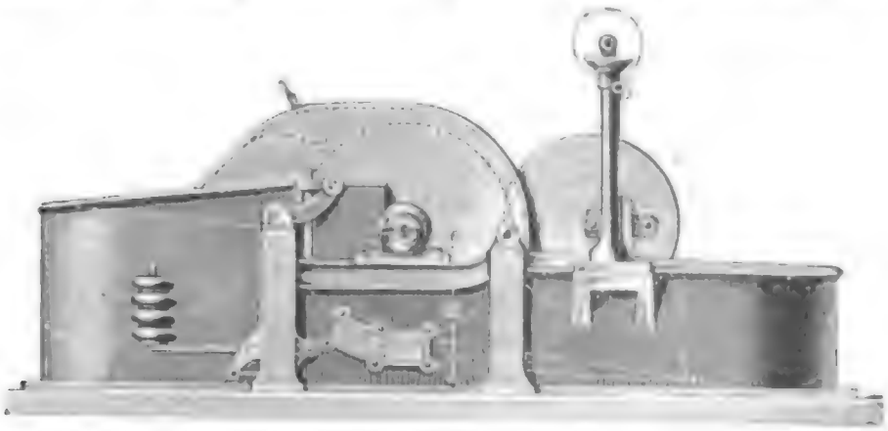
Digitized by Google

sowie die Umfangsgeschwindigkeit der grossen und breiten Walze lassen viele Schnitte resp. Quetschungen erzielen. Die Walze besteht aus einem Gusskörper mit kräftiger Stahlwelle und schräggestellten Tiegel-Gussstahlmessern (oder Messern aus Bronze). Die Messer in der Walze und in dem Grundwerk sind auf Spezialmaschinen sorgsamst für gleichen Radius passend gedreht und geschliffen. Die Lager haben Parallelhebung und sind mit Ringschmierung ausgestattet. Die Welle hat eine seitliche nachstellbare Abdichtung. Durch eine Entlastungseinrichtung kann mit verschiedenen Flächendrucken zwischen Walzen- und Grundwerksmessern gemahlen werden. Diese Einrichtung ist so getroffen, dass an der Gangseite des Holländers ein Hebel mit Gewichten (s. Fig. 22 und 23) sich befindet, dessen Entlastungsdruck auf beide Lager wirkt. Die Walze ist dadurch parallel zu sich selbst geführt, sie kann weder durch den Zug des Riemens noch durch Stoffklumpen in eine schräge Lage kommen; sie schwingt stets horizontal auf und ab, daher bleiben die Messer gerade und arbeiten auf dem Grundwerk überall gleich präzis.

Die zwei Grundwerksmesser sitzen in gehobelten Gusskästen; diese können bequem eingelegt, mit Keil befestigt und leicht ausgezogen werden. Um rösch zu mahlen, ist das eine Grundwerk herausnehmbar und kann durch ein Holzfutter ersetzt werden.

Man sieht, dass bezüglich Konstruktion dieser Holländer alles gethan ist, um einen flotten Zug, dicken Stoffeintrag und leichten Gang bei höchster Leistung zu erzielen.

Die Holländer werden, wie die folgende



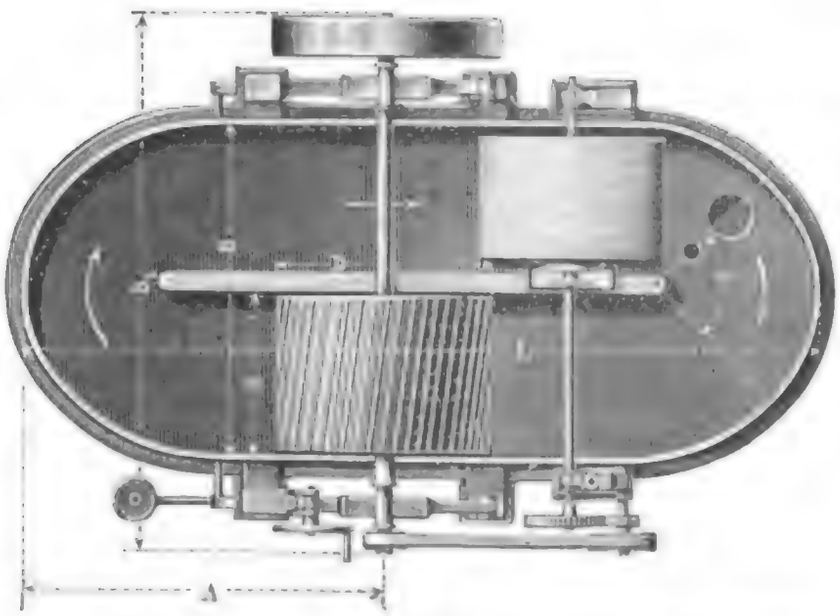


Fig. 22 Aufriss, Fig. 23 Grundriss des **Voith'schen Holländers.**

Digitized by Google

Tabelle über die **Holländer** von J. M. Voith, Heidenheim.

Grösse No.			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Inhalt Liter			1700	3000	3700	4500	5000	6000	8300	10500
Eintrag bei Trockengehalt	von	5 %	85	150	185	225	250	300	415	525
		6 %	100	180	220	270	300	360	500	630
Hauptmasse nach Fig. 22 und 23		L.	3300	4150	4500	5100	4700	5300	5500	6000
		B.	1520	1720	1900	1900	2100	2100	2400	2750
		B_1.	2500	2750	3030	3030	3500	3500	3800	4100
		H.	725	850	900	900	1000	1000	1050	1150
		A.	1600	1900	2050	2350	2200	2500	2600	2800
Walze für Ganzzeug		Durchm.	1000	1100	1200	1200	1400	1400	1500	1600
		Breite	730	800	900	900	1050	1050	1150	1350
		Messerzahl	66	72	78	78	90	90	96	102
		Messerdicke	7	7	7	7	7	7	7	8
Walze für Halbzeug		Messerzahl	44	48	52	52	60	60	64	68
		Dicke	8	8	8	8	10	10	10	10
Grundwerk für Ganzzeug		Messerzahl	2 × 15	2 × 15	2 × 15	2 × 15	2 × 15	2 × 15	2 × 20	2 × 20
		Dicke	5	5	5	5	5	5	5	5
Grundwerk für Halbzeug		Messerzahl	2 × 10	2 × 10	2 × 10	2 × 10	2 × 10	2 × 10	2 × 12	2 × 12
		Dicke	8	8	8	8	8	8	8	8
Riemscheibe		Durchm.	1100	1200	1300	1300	1500	1500	1750	2000
		Breite	150	175	225	225	250	250	300	300
		Umdr.	155–170	140–155	130–140	130–140	110–120	110–120	105–115	95–105
Kraftverbrauch		PS. etwa	6–8	8–12	12–15	12–15	15–20	15–20	18–22	22–26
Leerventil		Durchm.	200	250	250	250	300	350	350	400
Putzventil		Durchm.	100	100	100	100	100	100	100	100
Holländer mit 2 Grundwerken ohne Waschtrommel		Gewicht kg	5000	6300	7600	7900	10200	10600	12550	15500
Waschtrommel		Durchm.	720	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1200
		Breite	550	620	700	700	800	800	920	1000
		Gewicht kg	550	750	765	765	850	885	900	1200

Digitized by Google

Tabelle zeigt, in 8 Grössen geliefert und bestehen aus:

Gusseisernem Troge mit angegossener Schmutzwasserrinne mit Sand- und Nagelfang. Walze aus Gusseisen mit kräftiger Stahlwelle und Stahl-(resp.Bronze-)Messern; zweiseitiger entlasteter Parallelhebung der Walze mit Ringschmierlagern, Abdichtung der Welle. Zwei Grundwerken in gehobelten Kästen mit Stahlmessern, Keil und Bügel zum Ausziehen des Keiles. Einer Haube aus Holz oder Eisenblech. Antriebsriemenscheibe, Putz- und Leerventil mit Messingdeckel.

Auf Wunsch wird eine Waschtrommel mit Seitenwänden aus Gusseisen, Kupferblechschöpfern, gelochtem Kupferunterboden, Hebevorrichtung mit Spindel und Antrieb mitgeliefert. Ebenso werden die Putz- und Leerventile mit Krümmern und Hebellüftung der Messingdeckel von unten aus eingerichtet.

Für Mahlen gelben Strohstoffes empfiehlt J. M. Voith seine Ganzzeugholländer mit schrägen Messern in der Walze und Messer ohne Wate zu nehmen; man solle mit geringem spezifischem Druck, also auf 2 Grundwerken und mit Walzenentlastung mahlen. Dem pflichtet Verfasser bei, da es nur auf ein Zerschlagen und Quetschen, nicht aber auf ein Zerschneiden der Strohgewebebündel ankommt!

Der Trogholländer ist nun nicht etwa die einzige Maschine, die sich zur Fertigstellung gelben ordinären Strohstoffes eignet. Die nachfolgende Beschreibung der verschiedenen Arbeits-Verfahren und die Bewährung verschiedener anderer Konstruktionen von Mahlapparaten, welche sich für Zeitungsdruck- und andere Mittelpapiere bewährt haben, können auch für Mahlen von gelbem Strohstoff Anwendung finden. Es würde indes zu weit führen, an dieser Stelle auf die Konstruktionen näher einzugehen, da dies dem Kapitel „Ganzstoff" vorbehalten ist. Nur einiges sei jedoch hier noch angeführt.

Raffineure. Statt der Holländer bedient man sich häufig zum Fertigmahlen der Strohstoffe auch der sog. Raffineure, die ganz wie die III A S. 93—105 besprochenen Holzstoff-Feinmühlen eingerichtet und beschaffen sind. Ausser den gewöhnlichen, an genannter Stelle beschriebenen, Fig. 48 A und B (S. 100) dargestellten Mahlgängen, sind als sehr zweckmässig die von dem Erfinder E. Nacke, Coswig i. S. und der Firma J. M. Voith in Heidenheim gebauten Nacke-Raffineure, Fig. 48 und 50 (S. 100 und 104) hervorzuheben.

Auch Centrifugal-Holländer oder doppeltarbeitende Scheibenmühlen, die von der Maschinenfabrik Germania in Chemnitz gelieferten Schulte-Raffineure und Schulte-Mühlen, die Füllner'schen Konusmühlen und andere haben mit mehr oder weniger Erfolg hie und da Anwendung gefunden.

Die Verfahren.

Das bei uns meist gebräuchliche Verfahren zur Herstellung gelben ordinären Strohstoffes sei zunächst kurz beschrieben.

Das Stroh wird auf Häckselschneidemaschinen in 2—4 cm langen Häcksel geschnitten und so wie er eben ausfällt, mit Knoten, Schmutz etc. womöglich automatisch auf einen Boden oberhalb der Kochapparate in die Nähe der Einfüllöffnungen letzterer geschafft.

Man stellt zweckmässig die Häckselmaschinen auf diesen Boden oberhalb der Kocher und kann den Häcksel durch Führungsgurte nahe an die Füllöffnungen der Kocher schaffen; man kann aber auch, wie später beim Strohstoff gezeigt wird, den Häcksel vom Parterre auf den Boden durch Ventilatoren befördern. Ebensowohl ist es möglich, durch Becherwerke diesen Transport zu besorgen.

Der Boden oberhalb der Kocher hat in der senkrechten Achse der Kocher zugedeckte Oeffnungen. Behufs Füllung wird der Kocher so gedreht, dass ein Mannloch wie in Fig. 7 und 8 S. 56 nach oben gerade unter dem geöffneten Bodenloch steht; ein Holz- oder Blechtrichter wird vom Boden aus in das Kochermannloch mündend eingesetzt und mit der Füllung

Digitized by Google

des Kochers mit Stroh begonnen. Ein Arbeiter im Innern des Kochers tritt den Häcksel fest; der letzte Teil der Füllung wird von oben festgetreten, nachgestopft, oder auch mit Stampfklötzen nachgestossen

Inzwischen ist in einem nahe gelegenen Kalklöschtroge frisch gebrannter Kalk (Aetzkalk) gelöscht und zu einer dünnen Kalkmilch (Kalkhydrat) angerührt; von dieser wird so viel mit Hilfe einer Holzrinne in den Kocher gelassen, dass auf 100 kg Stroh etwa 8—10 kg gebrannten Kalkes kommen. Nun wird noch so viel Wasser in den Kocher nachgelassen, bis an einem der geöffneten und von der Horizontalebene etwas nach unten stehenden Hähne D die Flüssigkeit auszulaufen beginnt. Darauf wird der Hahn D geschlossen, der Kocherdeckel sachgemäss verdichtet und verschlossen, der Kocher um $^1/_4$ Drehung herumbewegt, dass der wieder geöffnete Hahn D oben in der Vertikalachse steht, und Dampf behufs Anheizung eingelassen. Wenn am oberen Hahn Dampf ausströmt, kann man annehmen, dass die Luft verdrängt ist. Man schliesst den oberen Hahn D und kocht nun unter fortwährender Dampfzuführung und Drehung des Kochers 4 bis 5 Stunden bei einer Dampfspannung von 5 bis 3 Atmosphären Ueberdruck. Erzeugen die den Dampf liefernden Dampfkessel höher gespannten Dampf, als man zum Kochen verwenden will, so ist in das Dampfzuleitungsrohr ein sicher funktionirendes Dampfreduzir-Ventil einzuschalten. ausserdem ist zwischen diesem Reduzirventil und dem Dampfeinlassventil (etwa V_1 oder V_2 Fig. 8 S. 56) oder bei Nichtreduzirung zwischen Kessel und dem Einlassventil ein sicher funktionirendes Rückschlagventil mit Flüssigkeitsableitungseinrichtung (Kondensationstopf) einzuschalten, damit bei eintretendem Minderdruck im Kessel nichts von der Kocherlauge aus dem Kocher nach dem Dampfkessel zurücktreten kann.

Während des Kochens hat sich der Kochermann mehrmals von der richtigen Funktionsfähigkeit des Reduzir-Ventiles und vom Instandsein des Sicherheitsventiles N und des Manometers M (Fig. 7 S. 56) zu überzeugen; auch ist auf öftere Reinigung dieser Sicherheitseinrichtungen und Nachhilfe an denselben während der Stillstände der Kocher streng zu halten.

Während der Kochung vermehrt sich die Flüssigkeitsmenge im Kocher. Ist die als genügend erachtete Kochzeit beendet, so wird der Kocher mit dem Abblaserohr bei O nach oben gestellt und der Dampf durch Oeffnen des Ventiles V_3 abgestossen. Darauf wird der Kocher um $^1/_2$ Drehung bewegt, so dass das Rohr bei O nach unten (wie in der Fig. 7) steht und die durch gelöste Inkrusten gebräunte Kochlauge nach Schliessung von V_3 und Oeffnung von V_4 oder V_5 nach einer Ablaugenprobe abgelassen; endlich wird der Kocher wieder $^1/_4$ gedreht und der nach unten stehende Hahn D vorsichtig geöffnet, so dass der letzte Rest der Kochlauge und des Dampfes abgehen kann. Nach abermaliger Drehung bis das eine Mannloch oben steht, wird dieses geöffnet, der Deckel bei Seite gelegt und durch neues Inbewegungsetzen des Kochers der fertige Stoff entleert. Will man schnell leeren, so können beide Mannlochdeckel abgeschraubt und auf dem Boden seitlich fortgelegt werden. Das gekochte Stroh fällt in den zwischen den Fundamenten F gebildeten Kasten und tropft hier ab, indem die Lauge durch x abfliesst.

Ab und zu verwendet man statt des hochgespannten direkten Dampfes zum Strohkochen auch abgehenden Dampf einer Hochdruckdampfmaschine ohne Kondensation. Es geht dies ganz anstandslos, wenn man die Kochdauer entsprechend lange, etwa auf 7—8 Stunden ausdehnt.

Der Stoff wird bei letzterer milderer Behandlung zäher und das Fabrikat aus solchem Stoff zeigt eine frischere gelbe Färbung, was dessen Wert erhöht.

Verfasser ist indes der Ansicht, dass man vorteilhafter arbeitet, wenn man vollkommen konstruirte Dampfmaschinen mit Kondensation als Hauptmotoren benutzt, und wo ein zäheres Fabrikat gewünscht wird, frischen, auf 2 bis $1^1/_2$ Atm. Ueber-

Digitized by Google

druck reduzirten Dampf zum Kochen verwendet. Ob nach der einen oder anderen Art Geld erspart wird, kann nur bei Bekanntsein aller zu berücksichtigenden Verhältnisse durch genauere Rechnung ermittelt werden. In allen Fällen ist das Abhängigsein des Kochprozesses vom Motor störend.

Prüfung des Stoffes auf genügend Gekochtsein. Lässt sich ein Halmstückchen von der gekochten Masse zwischen den Fingern beim Knicken und Reiben gut zerfasern, so ist das Stroh hinreichend gekocht, auch wenn die Knoten noch härtlich scheinen. Erweist sich das Halmstückchen, wenn man wenig gekocht hat, für die Fingerprobe zu hart, so säubere man es nach Anweisung eines erfahrenen Strohpapierfabrikanten in Wasser und zerkaue es; lässt es sich zwischen den Zähnen zu einem zähen Brei zerfasern, so bietet der Stoff auch dem Kollergang keinen dauernden Widerstand. Schlecht oder unzureichend gekochtes Stroh lässt sich dagegen nicht durch den Kollergang zerfasern, man erhält stacheligen, unverfilzbaren Stoff.

Will man nun stärkere gewöhnliche Strohpapiersorten herstellen, so wird das Kochgut nach genügender Zeit des Abtropfens durch möglichst zweckmässige Transportmittel an die Kollergänge befördert, auf diesen in 20—30 Minuten vorzerfasert und in 2 bis 2½ Stunden in Holländern zu Ganzstoff fertig gemahlen.

Der Kollergang mit hoher Schale ohne Schaber, wie er S. 64—65 besprochen wurde, mit groben Lava- oder Quarzsandsteinen, wie S. 66 schon empfohlen war, wird sich zur Vorzerfaserung gelben Strohes vorzüglich eignen, wenn es gut weich gekocht ist. Härter gekochte Strohstoffe bilden aber in diesen Kollergängen mit hohen Schalen nach Mitteilung eines erfahrenen Papiermachers einen förmlichen Keil zwischen der hohen Schale und dem Stein. Der Kraftverbrauch wächst enorm, ja der Riemen fällt herunter und der Stein bleibt stehen. Die Rahmen- und Kurbelkollergänge mit Schabern (S. 61/63 besprochen) sind also für nicht ganz weich gekochte Strohstoffe unbedingt vorzuziehen.

Als Holländer sind die S. 68 und 70 gegebenen Typen sehr empfehlenswert. Je grösser die Tagesproduktion ist, desto grösser wird man die Holländer wählen können und um so vorteilhafter wird man die Mahlarbeit leisten, denn im Verhältnis zu ihrer Leistung brauchen die grossen Holländer zum Betriebe geringere Kraft.

Wenn angenommen wird, dass man für ordinäre, billige Ware keine guten und teuren Einrichtungen anschaffen könne, dass bei deren Herstellung vielmehr nur die billigsten und geringsten Maschinen genügen und pekuniären Erfolg erzielen lassen, so befindet man sich in einem argen Irrtum. Schlechte Maschinen und Einrichtungen liefern die teuerste Arbeit, und mit ihnen ist es unter heutigen Verhältnissen selten möglich, einen rentablen Betrieb durchzuführen.

Um zunächst bei unseren deutschen Verfahren zur Gelb-Strohstoffherstellung zu bleiben, seien die Abweichungen erwähnt, die bei Herstellung dünner gelber Strohpapiere sich als zweckmässig herausgestellt haben.

Für dünnere gew. gelbe Strohpapiere bis zu 45 g/qm herab wäscht man das gekochte Stroh im Kocher, kollert ½—1 Stunde und mahlt im Holländer mit dicken Messern 2—3 Stunden.

Noch schwächeres gutes knotenfreies Papier kann man am besten (unter Fortlassung des Holländers) mit Raffineuren herstellen.

Das im Kocher gekochte und gewaschene Stroh kommt nach Abtropfen in einen Kollergang mit hoher Schale, wird hier ½ bis 1 Stunde gekollert, dann zu dickflüssigem Stoff verdünnt, in eine Vorratsbütte entlassen. Aus letzterer, mittelst Pumpe oder sonstiger regelmässiger Zuführung gehoben, wird der Stoff durch einen Raffineur III A Fig. 48 A und B, oder einem Centrifugalholländer ebenda Fig. 48 C fein gemahlen. Von diesem Raffineur fliesst der Stoff direkt in die Bütte der Papiermaschine.

Digitized by Google

In der Regel werden Strohpapiere und Pappen nicht geleimt verlangt und erzeugt. Sollen die Fabrikate ausnahmsweise geleimt werden, so wendet man Harzleim an, von dem sie aber viel brauchen, da der gewaschene gelbe Stoff noch immer Kalk enthält, der die Leimung erschwert und durch Waschen des gekochten Stoffes die natürlichen Leim- oder Klebeteile der Strohpflanze weggeführt werden.

Manchmal ist es erwünscht, die frische strohgelbe bis graugelbe Farbe des gewöhnlichen Strohstoffes in eine braune umzuwandeln. Man erreicht dies durch Zufügen von 3—5 l engl. Schwefelsäure (in verdünntem Zustande) auf 100 kg Stoff; dadurch ändert sich nicht nur die Farbe in eine hellbraune, holzähnliche, sondern der Stoff wird zäher, härter und glasig, es findet eine Pergamentirung des Stoffes statt. Es muss indes die Vorsicht beobachtet werden, die überschüssige Schwefelsäure nach ihrer Einwirkung schnell und gründlich wieder auszuwaschen, da sonst das so erhaltene braune Papier nach kurzer Zeit zu hart und brüchig wird.

Für besseres Verständnis der Herstellung des gelben ordinären Strohstoffes resp. der Papiere und Pappen daraus sollte der Abschnitt »Das Stroh II A S. 43 bis 59« gründlich studirt werden; es wird dann dem Techniker klar werden, was alles beim Stroheinkauf, bei der Strohlagerung etc. beobachtet werden muss und dass er die Fabrikation, je nachdem er Roggen- Weizen- Gersten- oder Haferstroh verarbeitet, etwas abweichend leiten muss. Es ist auch ausdrücklich darauf hinzuweisen, dass ein und dieselbe Strohart verschieden behandelt sein will, je nachdem sie auf magerem oder fettem Boden, sowie unter welchen Witterungs- und Klimaverhältnissen sie erwachsen, und in welchem Reifezustande sie geerntet ist. Es giebt sehr verschiedene Roggen-, Weizen- etc. Strohe und man hat immer zu ändern und zu bessern, um den für gewünschten Zweck besten Stoff bei denkbar höchster Ausbeute zu gewinnen, da die Menge der Inkrusten und Fasern im Stroh je nach den Verhältnissen wechseln.

Ueber die Mengenbestandteile unserer Getreidestroharten finden sich II A S. 45/46 entsprechende Aufschlüsse.

Die Ausbeute unserer Stroharten an ord. gelben Strohpapieren und Pappen wechselt von 80 bis 70% (vergl. II A S. 44 rechte Spalte unten).

Der Vorschlag, Stroh in strohreichen Gegenden durch Kochen mit Kalk, Mahlen und Pressen in Halbstoff zu verwandeln und diesen zu versenden, hat sich aus sehr nahe liegenden Gründen nicht eingeführt. Das Stroh verliert bei dieser Umwandlung in Halbstoff nur etwa 20 bis 30% seines Gewichtes. Der Stoff muss aber, um die grossen Kosten des Trocknens zu vermeiden, mit etwa 66% Wasser versandt werden; da ist es selbstredend vorteilhafter, das trockene Stroh gepresst zu versenden!

Französische Verfahren. Anfang der 80er Jahre haben einige französische Techniker, wie August Abadie, M. Burot, Camus u. a. durch Flugschriften und Aufsätze in französischen und deutschen Fachzeitungen Aufklärung über die in Frankreich sehr entwickelte Gelbstroh-Papier- und Pappenfabrikation gegeben und zur Förderung dieser Industrie beigetragen. In »Le Moniteur de la Papeterie Française« gab M. Burot eine sachliche Besprechung der zu Anfang der 80er Jahre gebräuchlichen Verfahren.

Die Provinz Limousin nennt er den Hauptsitz der französischen Strohpapierfabrikation, welche dort schon seit 100 Jahren betrieben werde. Er zählt 40 bis 50 Fabriken, von denen einige 4000—5000 kg Papier täglich liefern. Es wird Roggenstroh verarbeitet, welches die Ackerbauern für 4 bis 5 Frs. pro 100 kg den Fabriken direkt zufahren.

Die Trommelhäckselmaschinen S. 53 Fig. 4 hatten den Häckselmaschinen S. 51/52 Fig. 2—3 mit 4 Messern am Schwungrad bereits Platz gemacht. Bei 250 Umdrehungen pro Minute und 5—6 PS. Kraftaufwand leisteten dieselben 2000—2500 kg

Digitized by Google

30—40 mm langen Strohhäcksel in der Stunde.

Die Häckselmaschine steht gewöhnlich über einer Laugegrube von 80—100 cbm Inhalt. Der Häcksel fällt direkt in die Grube, wird lagenweise verteilt und mit Kalkmilch übergossen, welche in 100 l 1 kg Aetzkalk enthält. 20—25 kg Kalk werden auf 100 kg fertiges Strohpapier, 15—18 kg auf 100 kg Stroh gerechnet.

Das erfolgende Laugen dauert je nach der Jahreszeit 1 bis 10 Tage; es erfordert unausgesetzte Aufmerksamkeit und soll nur soweit fortgesetzt werden, dass die Inkrusten und kieselsauren Verbindungen des Strohes in eine klebrige Masse (natürlichen Leim) verwandelt und nicht vollständig zersetzt werden. Um von der Temperatur der Luft weniger abhängig zu sein, werden die Gruben besser dicht verschlossen.

Wird der kalte Laugenprozess zu rechter Zeit unterbrochen, so erhält man Papier von schöner, frischgelber Färbung, grosser Festigkeit, mit Glätte und natürlichem Leim. Der Laugeprozess, zu weit getrieben, ergiebt Papier dunkler Färbung und geringer Festigkeit, welches nicht mehr leimfest ist.

Nach Entleerung der Gruben muss sofort wieder neu gefüllt, oder der letzte Rest des Strohes gleich sauber ausgewaschen werden, weil sonst die alten Strohteile sich schnell zersetzen und spätere Füllungen dunkel und unansehnlich (schwarz) färben.

Die Lauge wird aus den Gruben abgelassen, das Stroh wird herausgeworfen, auf Haufen gesetzt und je nach der Jahreszeit 2—6 Tage stehen gelassen. Der hierbei eintretende Faulprozess darf wieder nicht zu lang ausgedehnt werden, weil sich sonst das Stroh schwärzt und ein wenig festes Papier daraus erhalten wird.

In der L'Isère und den Pyrénées wird Dampf zur Beförderung des Faulens beim Laugen verwendet, man lässt Dampf am Boden der Gruben eintreten. Dabei hat man noch mehr Aufmerksamkeit aufzuwenden, damit die Faser nicht verdorben wird. Die gelbe Farbe leidet im allgemeinen bei Anwendung des Dampfes, da in diesem Falle viel Humusstoffe in Lösung gehen. Statt gemauerter Gruben werden auch eiserne Kästen und Holzfässer angewendet.

(Verfasser lernte Ende der 70er Jahre in Mitteldeutschland ein Dämpfen des Strohes kennen. In einer Grube wurde Langstroh abwechselnd mit zwischengestreuten Kalklagen aufgeschichtet und abgehender Dampf einer grösseren Dampfmaschine durch ein Dampfrohr unter den falschen Boden eingeleitet. In einer von ihm Anfang der 70er Jahre geleiteten ostfriesischen Fabrik wurde in ähnlicher Weise unter Anwendung abgehenden Dampfes und hohen Holzbottichen verfahren, doch waren an derselben Stelle schon damals auch mehrere rotirende Kochapparate im Betriebe.)

Das gelaugte und gefaulte Stroh wurde in Limousin auf Kollergängen gequetscht oder vorgemahlen und auf Holländern fein gemahlen. Die Zeit der Operationen richtete sich nach dem Feinheitsgrade, den das Papier erhalten soll.

Die Holländer hatten breite, nicht geschärfte Walzenmesser und gusseiserne Grundwerke als schräg geriffelte Platten aus einem Stück.

Statt der Kollergänge waren zu Anfang der 80er Jahre an einigen Stellen Frankreichs noch andere Quetschmaschinen oder sog. Strohmühlen im Betriebe. Diese Maschine bestand aus einem hohlen eisernen Cylinder oder Kegel, in welchem Stahldaumen (Messer) senkrecht zur Wandung befestigt waren. In dem Gehäuse steckte ein Cylinder oder Kegel mit spiralförmig angeordneten Daumen, die bei schneller Drehung durch die Zwischenräume der Daumen des Gehäuses schlugen. Das an einem Ende des Cylinders, oder am weiten Ende des Kegels eingeführte gekochte Stroh wurde zwischen den Schlagdaumen (Messern) zerquetscht und nach dem anderen Ende des Gehäuses geschneckt, wo es als halbfertiger Papierstoff oder als gleich fertiger Pappenstoff herausfiel.

Ob in Frankreich diese Strohmühlen sich dauernd eingeführt haben, ist dem Verfasser unbekannt, bei uns wurden dieselben auch versucht, aber wieder verlassen.

Statt der Holländer mit ovalem Troge ist besonders durch Camus-Paris der Centrifugalholländer mit Stahlklingen in den Mahlflächen eingeführt.

Digitized by Google

Es lässt sich bezüglich der mit dem Centrifugalholländer erzielten Vorteile auch für Stroh dasselbe sagen, wie im Abschnitt III A Quetschverfahren S. 136/38 für Braunholz. Man kann schnell und sehr fein mahlen bei einiger Kraftersparnis, aber man entbehrt der Schmierigkeit der Stoffe, der Annehmlichkeit des bequemen Färbens und Leimens, wie es der gewöhnliche Trogholländer ermöglicht.

In anderen französischen Fabriken wurde und wird als Feinmühle statt des Holländers auch der gewöhnliche Steinmahlgang verwendet, wie dies auch nach dem S. 74 Gesagten in deutschen Fabriken geschieht.

Aus Aug. Abadie's Arbeiten 1880 geht ebenfalls hervor, dass das kalte Laugen des Strohes (statt des Kochens mit Dampf), wenn richtig ausgeführt, den Vorteil hat, dass dem Stoffe die natürliche Farbe erhalten bleibt und ein festes, natürlich geleimtes Papier erzielt wird.

Er kennt das Laugen des Strohes auch unter Anwendung von Dampf in der Toulouser Gegend. Er sagt, man lauge dort in offenen Cementgruben bis zu 600 cbm Fassungsraum unter Einführung von Dampf. Benutzung von 10 kg Kalk auf 100 kg Stroh, 24 Stunden lang, darauf setze man das gekochte Stroh einige Tage der Luft aus, und wasche es dann in einer grossen, 200 minutliche Umdrehungen machenden Centrifuge unter Zulauf von viel Wasser in 3 Minuten aus. In acht Stunden könne man das Stroh für 3500 kg Papier rein waschen.

Das gelaugte, gewaschene Stroh werde auf Kollergängen zerquetscht, unter Zusatz von etwa 10% festen Lumpenstoffen im Holländer gemahlen und mit 3½ pCt. Harz geleimt. Solche Toulouser Strohpapiere wurden 1880 20—30 pCt. besser bezahlt, als die Limousiner.

In der Dauphiné kochte man in stehenden cylinderischen Kochern Langstroh in zu 10 kg abgebundenen Garben, welche dicht gepackt wurden mit 6 pCt. Kalk unter 3 Atm. 4 Stunden lang. Das gekochte Stroh wurde mit 15 pCt. Lumpen und 10 pCt. altem Papier in Holländern zusammengemahlen und ergab ein sehr beliebtes Papier.

Für viel feinere Papiere giebt Abadie folgendes Verfahren an: Das gehäckselte Stroh wird nach englischer Art (? d. Verf.) erweicht und in aus löslichem Alkali bereiteter Lauge im Kochkessel 2 Stunden unter 2 bis 3 Atm. Druck gekocht. Nach einiger Zeit Ablagerung wird es unter gleichzeitiger Waschung im Transporteur einer konischen Strohmühle (s. o.) zugeführt, in ihr während 10 Minuten vorgequetscht und in gewöhnlichen Holländern fein gemahlen, event. auch noch mit anderen Stoffen vermischt und geleimt.

Nach allem, was bisher (1899) bekannt wurde, haben trotz vielfacher Anpreisungen und Versprechungen die vorgesagten französischen Verfahren bei uns wohl zu Versuchen Veranlassung gegeben, aber doch wenig Boden gewonnen.

Strohhalbcellulose.

Die sog. Halbcellulose aus Stroh ist ein Zwischending des ordinären gelben Strohstoffes und des später zu besprechenden reinen, weiss gebleichten Strohzellstoffes.

Um die Halbcellulose zu erhalten, hat man eben die Inkrusten und die kieselsauren Verbindungen des Rohstrohes viel gründlicher zu entfernen, wie vorher beschrieben.

Dieser Stoff wird bei uns von den Papierfabrikanten selbst erzeugt und vorwiegend zu dünnen, hellen, auch schön gefärbten Einwickel- (Scip-) Papieren verarbeitet.

Die Fabrikation dieses Halbstoffes wird von den deutschen Fabrikanten ziemlich geheim gehalten; sie entspricht, soviel bekannt wurde, am nächsten dem 1880 schon von Abadie beschriebenen, zuletzt angedeuteten Verfahren.

Das 3—4 cm lang geschnittene Stroh wird einmal mit 10 pCt. Kalk und einmal mit dünner Aetznatronlauge gekocht und dann ausgewaschen. Je nach Menge der aufgewendeten Chemikalien und je nach der Kochzeit verliert das Stroh dabei mehr oder weniger seine natürliche Farbe und

Digitized by Google

ergiebt nur 60 bis 50 pCt. des Strohgewichtes trockenen Stoff resp. Papier. Im übrigen wird das Stroh vorteilhaft auf gewöhnlichen Mahlgängen raffinirt.

Soll diese Halbcellulose mit anderen Stoffen vermischt, event auch geleimt und gefärbt werden, so hat man noch Mischholländer nötig, in denen dies geschieht, ehe der Stoff in die Papiermaschinenbütten abgeleert wird.

Kalk* zum Kochen des Strohes.

Für die Zwecke der Herstellung des gelben Strohstoffes braucht der Kalk in chemischer Beziehung nicht ganz reiner Aetzkalk Ca O zu sein. Die fremden Beimengungen, Eisenoxyd, Magnesia, Thon, Sand etc. werden den Wert des Kalkes allerdings auch für vorliegenden Zweck herabdrücken, aber wenn dieselben nicht in derartiger Menge auftreten, dass sie das gleichmässige Durchbrennen des Kalksteines hindern und die Löschung des Aetzkalkes zu Kalkhydrat $Ca(OH)_2$ allzulange verzögern, so dürfte solcher Aetzkalk bei entsprechend geringerem Preise wohl noch verwendbar erscheinen. Ein gutes gleichmässiges Durchbranntsein und schnelle Löschfähigkeit müssen aber immer zur Bedingung gemacht werden; auch ist natürlich für vorliegenden Zweck der Kalk um so wertvoller, je mehr er sich dem chemisch reinen Aetzkalk nähert. Die besten Kalke haben bis zu 97 bis 98 pCt. reinen Ca O-Gehalt. Kalke mit hohem Ca O-Gehalt werden fette Kalke genannt, ihr Volumen vergrössert sich beim Ablöschen bis auf etwa das Fünffache, und sie ergeben einen zarten feinen Brei. Kalke, welche viele von den oben erwähnten Beimengungen enthalten, sich schwerer löschen und etwa nur auf das doppelte Volumen aufgehen, heissen magere Kalke; der Kalkbrei aus ihnen fühlt sich grob und körnig an.

Untersuchung des Handelskalkes auf Ca O-Gehalt. Man schlägt von den vielen Kalkstücken an verschiedenen Stellen der angelieferten Sendung Stückchen von aussen ab und aus der Mitte heraus, nimmt auch etwa im Verhältnis von den lose beigemengten kleinen Stücken der Sendung hinzu, bricht dann von jedem der vielen kleinen Stückchen kleinere Ecken ab und wägt auf einer genauen Wage genau 100 g davon ab. Diese löscht man in einer grösseren Porzellanschale mit nur so viel lauwarmem Wasser ab, dass sie allmählig zerfallen. Erst nachdem dieses Zerfallen vollständig eingetreten ist, verdünnt man mit viel Wasser zu einem dünnflüssigen Brei. Diesen Brei bringt man unter mehrfachem Auswaschen der Schale in einen Literkolben und füllt auf 1 Liter auf. Unter stetigem Umrühren pipettirt man 100 ccm in einen anderen 1 Literkolben ab, füllt diesen wieder auf 1 Liter und nimmt 50 ccm davon in eine kleine Porzellanschale. Man hat also in dieser die Milch von $^1/_2$ g des Handelskalkes. Diese Milch titrirt man nach Dr. Clemens Winkler, Freiberg i/S. mit einer Normaloxalsäure, von der jeder ccm 0,028 g Aetzkalk-Ca O entspricht. Als Indikator verwendet man einige Tropfen Lakmustinktur od. Phenolphthalëin; findet der Farbenumschlag von blau in rot, resp. von rot in gelb bei dem letzten Tropfen dauernd statt und hat man x ccm Normalsäure verbraucht, so ist x . 5,6 der Ca O-Gehalt des Handelskalkes in Prozenten seines Gewichtes. In ähnlicher Weise kann man den Ca O-Gehalt einer vorhandenen Kalkmilch in 1 Liter genau bestimmen. 100 ccm der Kalkmilch werden auf 1 l verdünnt und 50 ccm davon pipettirt: sind x ccm Normalsäure verbraucht, so sind x . 200 . 0,028 g oder x . 5,6 pCt. Ca O in der Kalkmilch!

Dr. Cl. Winkler giebt ferner folgende Bestimmung des Kalkgehaltes von gebranntem Kalk. Von einer zu kleinen Stücken zerschlagenen und gemengten Durchschnittsprobe von gebranntem Kalk wägt man 28 g ab, bringt sie in eine warme Porzellanschale mit Ausguss, benetzt sie unter Anwendung der Spritzflasche erst mit wenig, nach und nach mit mehr kochendem Wasser und verwandelt den unter starker Wärme-

* Man studire Teil II Abschnitt E dieses Werkes, S. 141/42, 4. Kalk.

Digitized by Google

entwickelung zerfallenden Kalk durch vorsichtige Steigerung des Wasserzusatzes in vollkommen homogenen Kalkbrei, der nach gänzlicher Beendigung des Löschprozesses und nach erfolgter Abkühlung in einem Messkolben auf 1 l verdünnt wird. Nach gründlichem Durchschütteln hebt man 100 ccm der entstandenen Kalkmilch mit der Pipette ab, lässt sie in einen zweiten Literkolben ausfliessen und verdünnt wiederum bis zur Marke. Auf solche Weise erhält man zehntelnormale Verdünnung.

Der kurz vorher aufgeschüttelten Emulsion entnimmt man 25 ccm mit der Pipette, lässt sie in ein Becherglas oder eine Kochflasche ausfliessen, setzt mindestens das gleiche, besser ein etwas grösseres Volumen $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure zu, erhitzt kurze Zeit zum gelinden Sieden und titrirt nach Zugabe einiger Tropfen Phenolphthaleïn den verbleibenden Säureüberschuss mit $^1/_{10}$ Normal-Kaliumhydroxyd zurück. Die verbrauchten ccm werden vom Volumen der angewendeten Säure in Abzug gebracht und der Rest mit 4 multiplizirt; z. B.:

Zum Lösen verwendet	30 ccm	$^1/_{10}$ H Cl.
beim Rücktitriren verbraucht	6,7 „	„ KOH
zur Neutralisation des Kalkes erforderlich	23,3 „	„ H Cl.

Gefunden: 23,3 . 4 = 93,2 pCt. Ca O.

Diese Bestimmungen sind nur dann richtig, wenn im Kalk keine anderen, auf die angewendete Säure neutralisirend wirkenden Basen, z. B. keine Magnesia, vorhanden sind.

Für freilich nur sehr annähernde Bestimmungen des Ca O-Gehaltes einer Kalkmilch kann man sich schliesslich noch der Bauméspindel bedienen und in der folgenden Tabelle denselben ablesen. Es ist dabei auf gutes Aufrühren der Milch im Cylinder oder Glase zu halten, weil sonst falsche Ablesungen unausbleiblich sind.

Tabelle über den Gehalt der Kalkmilch an Ca O nach Blattner*
(bei 15° C).

Grade Baumé	1 l wiegt g	1 l enthält Ca O in g	Grade Baumé	1 l wiegt g	1 l enthält Ca O in g
1	1007	7,5	14	1108	137
2	1014	16,5	15	1116	148
3	1022	26,0	16	1125	159
4	1029	36,0	17	1134	170
5	1037	46,0	18	1142	181
6	1045	56,0	19	1152	193
7	1052	65,0	20	1162	206
8	1060	75,0	21	1171	218
9	1067	84,0	22	1180	229
10	1075	94,0	23	1190	242
11	1083	104,0	24	1200	255
12	1091	115,0	25	1210	268
13	1100	126,0	26	1220	281

Mechanische und mineralische Verunreinigungen des Kalkes kann man annähernd durch Auswaschen der Kalkmilch auf einem Leinenfilter von gröberer Webart bestimmen. Die Kalkmilch geht durch die Maschen des Gewebes und die Verunreinigungen bleiben auf demselben zurück. Das ungebrauchte Filter und das mit den Verunreinigungen werden bei 100—105° C getrocknet u. gewogen. Die Gewichtsdifferenz ergiebt die Menge der Verunreinigungen.

Zur Bestimmung von Kieselsäure

* Dingler. Polytechnisches Journal. Band 250, pag. 464.

Digitized by Google

und unlöslichem Silikat kann man einige g Kalk löschen und die Kalkmilch mit überschüssiger Salzsäure lösen und abfiltriren. Der Rückstand auf dem Filter entspricht der Kieselsäure und dem unlöslichen Silikat.

Aus dem salzsauren Filtrat könnte alsdann, nachdem noch zur Oxydation des Eisens fünf Minuten mit Salpetersäure gekocht ist, durch Fällung mit Ammoniak in Siedehitze Eisenoxyd und Thonerde gefällt und nach Glühen zusammen bestimmt werden. Es empfiehlt sich hierbei übrigens, den zuerst mit Ammoniak erhaltenen Niederschlag nach Auswaschen nochmals in Salzsäure zu lösen und die Fällung zu wiederholen.

Sollen vollständige genaue Analysen des Kalkes ausgeführt werden, so wird man gut thun, dies dem Chemiker vom Fach zu überlassen.

Ueber Kalkulation des gelben Strohstoffes und der Stroh-Halbcellulose.

Eine vollständige Kalkulation an dieser Stelle zu geben, ist nicht gut möglich, da der Halbstoff nicht gehandelt wird, die Papier- resp. Pappenmaschinen-Arbeit erst später besprochen wird und die Regien an letzteren einen Hauptfaktor der Kalkulation der Strohpapiere und Strohpappen bilden.

Für spätere Berechnungen sei aber kurz wiederholt, dass nach deutscher Arbeitsmethode (Kochen des Strohes) bei mittleren Betrieben zu rechnen sind,

für 100 kg Gelbstrohstoff:	133	kg Stroh,
	13,3	„ Kalk,
	2,5	Tagespferdestärken für Strohschneider, Kocher Kollergänge, Holländer und Pumpen,
	20	kg Kohle zum Kochen (etwa).
für 100 kg Halbcellulose:	200	kg Stroh,
	20	„ Kalk,
	20	„ Aetznatron,
	3,5	Tagespferdestärken für Strohschneider, Kocher, Kollergänge, Raffineure.
	35	kg Kohle zum Kochen etwa

Ausserdem ist zu berücksichtigen, dass man gut und solide bauen muss, die besten Maschinen anzuschaffen hat und bei uns, um von der Strohkonjunktur unabhängig zu sein, grosse Strohvorräte hinlegen muss.

Auf alle Fälle hat man für hinreichende Bau- und Betriebskapitale zu sorgen, wenn man heute in Deutschland eine Strohpapierfabrik mit Aussicht auf eine bescheidene Rente betreiben will.

Das Strohpapier und die Strohpappe haben in den Braunholzschlifffabrikaten scharfe Konkurrenten erhalten, so dass auch der Absatz ersterer schwieriger geworden ist. —

Wie unsere Adressbücher Deutscher Papierfabriken zeigen, bestehen in Deutschland noch etwa 40 grössere und kleinere Fabriken, die ausschliesslich gelbe Strohpapiere und Pappen fertigen, deren Produktion vom Verfasser I A S. 35 unten auf 40 000 t ausgerechnet ist. Von unterrichteter Seite wurden einige Jahre zurück noch 65 000 t angegeben (II A S. 20 Mitte). Ausserdem ist zu erinnern, dass viele Packpapier- und Pappen-Fabrikanten ständig, oder wenigstens in guten Strohjahren grosse Quantitäten gelben Strohstoff mitverarbeiten, so dass die Gelbstrohstoffabrikation in Deutschland für absehbare Zeiten immer noch Bedeutung behalten wird.

Digitized by Google

Chemikalien und Lösungen der Zellstofffabrikation.

Die Stroh- und Holz-Zellstofffabrikation bedient sich zur Gewinnung der Zellstoffe der sog. Natronlaugen und der Sulfatlaugen, bei Holz ausserdem der Sulfitlösungen; zum Bleichen derselben der Chlorkalklösungen.

Die Natronlaugen enthalten in der Hauptsache:

Aetznatron oder Natriumhydroxyd NaOH,

Natriumkarbonat oder kohlensaures Natrium $Na_2 CO_3$.

Die Sulfatlaugen enthalten im wesentlichen:

Natriumhydroxyd NaOH,

Natriumkarbonat $Na_2 CO_3$,

Schwefelnatrium $Na_2 S$,

Natriumthiosulfat $Na_2 S_2 O_3$,

Natriumsulfat oder schwefelsaures Natrium $Na_2 SO_4$.

Die Natron- und Sulfatlaugen des Strohstoffes enthalten ständig kieselsaure Alkalien, besonders $Na_2 SiO_3$, sobald sie wiedergewonnenen Salzen entstammen.

Die Sulfitlaugen enthalten vorwiegend:

Schwefligsaures Calcium $Ca SO_3$,

Schweflige Säure $H_2 SO_3$, resp. SO_2.

Nach chemischen Begriffen ist es eine Lösung von saurem schwefligsaurem Calcium $Ca(HSO_3)_2$, welche neutrales Salz oder überschüssige schweflige Säure enthalten kann.

An Chemikalien kommen in Betracht: das Aetznatron des Handels (II E S. 138), die Soda (II E S. 146) und der Aetzkalk (II E S. 141), das Sulfat oder rohe Glaubersalz mit etwas überschüssiger Schwefelsäure (II E S. 156), der Schwefel (II E S. 133), die Schwefelkiese (II E S. 133), die Kalksteine (II E S. 141) und Kalktuffe, der Chlorkalk (II E S. 149).

Aufschluss über diese Chemikalien giebt die Arbeit des Herrn Professor Dr. Bornemann II. Teil Abschnitt E dieses Werkes, wie die Hinweise vorstehenden Satzes durch Parenthesen angeben.

Das dort Gesagte wird als bekannt vorausgesetzt und in Nachfolgendem besonders auf die chemische Untersuchung der Chemikalien und der Lösungen, sowie auf die chemischen Vorgänge bei Herstellung der Lösungen und bei Wiedergewinnung der Chemikalien in vorliegenden Industrien eingegangen.

Aetznatron oder Natriumhydroxyd NaOH.

Das Aetznatron, wie es als Nebenprodukt der Sodafabrikation gewonnen wird und in den Handel kommt, wird auch kaustische Soda genannt. Es scheidet sich in 2 Sorten: das reinere weisse und das gelbliche bis rötliche. Das letztere ist durch Schwefeleisen-Schwefelnatrium verunreinigt.

Die kaustische Soda oder das Aetznatron des Handels ist ein harter, spröder, hygroskopischer Körper, der in eisernen verlötheten Trommeln zur Versendung kommt, sie enthält immer ausser Natriumhydroxyd NaOH, andere Natronsalze wie Natriumcarbonat $Na_2 CO_3$, Natriumsulfat $Na_2 SO_4$, Chlornatrium NaCl., Schwefelnatrium $Na_2 S$, Eisenverbindungen und mechanische Verunreinigungen.

Der Wertmesser für die kaustische Soda ist ihr Gehalt an Natriumhydroxyd, der nach deutschem Handelsgebrauch in Prozenten oder in Graden Natriumkarbonat, dagegen nach englischem Handelsgebrauch in pCt. Natriumoxyd (Na_2O) ausgedrückt wird. (Nach englischer Auffassung sind maximal 2—3 pCt. $Na_2 CO_3$-Gehalt in der Handelsware zulässig.)

Digitized by Google

I. Tabelle über den Gehalt der reinen

Spez. Gewicht	Grade Baumé	Grade Twaddell	pCt. Na_2O	pCt. NaOH	1 cbm enthält kg	
					Na_2O	NaOH
1,007	1	1,4	0,47	0,61	4,73	6,14
1,014	2	2,8	0,93	1,20	9,43	12,17
1,022	3	4,4	1,55	2,00	15,84	20,44
1,029	4	5,8	2,10	2,71	22,81	27,78
1,036	5	7,2	2,60	3,35	26,93	34,71
1,045	6	9,0	3,10	4,00	32,40	41,80
1,052	7	10,4	3,60	4,64	37,87	48,81
1,060	8	12,0	4,10	5,29	43,46	56,07
1,067	9	13,4	4,55	5,87	48,55	62,63
1,075	10	15,0	5,08	6,55	54,61	70,41
1,083	11	16,6	5,67	7,31	61,4	79,2
1,091	12	18,2	6,20	8,00	67,6	87,3
1,100	13	20,0	6,73	8,68	74,0	95,5
1,108	14	21,6	7,30	9,42	80,9	104
1,116	15	23,2	7,80	10,06	87,0	112
1,125	16	25	8,50	10,97	95,6	123
1,134	17	26,8	9,18	11,84	104	134
1,142	18	28,4	9,80	12,64	112	144
1,152	19	30,4	10,50	13,55	121	156
1,162	20	32,4	11,14	14,37	129	167
1,171	21	34,2	11,73	15,13	137	177
1,180	22	36,0	12,33	15,91	146	188
1,190	23	38,0	13,00	16,77	155	200
1,200	24	40,0	13,70	17,67	164	212
1,210	25	42,0	14,40	18,58	174	225

Hat man den NaOH-Gehalt in einer kaustischen Soda = 86,8 pCt. bestimmt und will die Grade Na_2CO_3 ausrechnen, so ist zu berücksichtigen, dass die Molekulargewichte 2 NaOH: Na_2CO_3 sich verhalten, wie 80: 106. Die gesuchte Grädigkeit findet man dann nach der Gleichung

$$80 : 106 = 86{,}8 : x$$

$$x = \frac{86{,}8 \cdot 106}{80} = 115 \text{ deutsche Grad.}$$

Für englische Prozente sind die Molekulargewichte 2 NaOH: Na_2O zu berücksichtigen.

$$80 : 62 = 86{,}8 : y$$

$$y = \frac{86{,}8 \cdot 62}{80} = 67{,}27 \text{ pCt. engl.}$$

Bestimmung des Gesamtalkaligehaltes der kaustischen Soda. Vom Boden oder von den unteren Seiten des von der Eisentrommel befreiten Blockes wird ein Stück abgeschlagen und in einem warmen eisernen Mörser rasch und grob zerschlagen und schnell in eine warme, luftdicht verschlossene Glasflasche gefüllt.

5,30 g der kaustischen Soda werden in Wasser gelöst, auf 1 l in einem tarirten Kolben verdünnt, gehörig gemischt, dann 25 ccm mit der Pipette in eine Schale gebracht und diese unter Hinzugabe von wenigen Tropfen Methylorange in der Kälte mit $^1/_{10}$ Schwefelsäure auf Rosa titrirt.

Sind z. B. 26,8 ccm $^1/_{10}$ Schwefelsäure verbraucht, so ist der Gehalt an Alkali 26,8 . 4 = 107,2 % Na_2CO_3 entsprechend. Man nennt diese kaustische Soda 107,2 grädig. Will man das Alkali in Na_2O-

Digitized by Google

Aetznatronlauge bei 15° C. nach Lunge.

Spez. Gewicht	Grade Baumé	Grade Twaddell	pCt. Na_2O	pCt. NaOH	1 cbm enthält kg	
					Na_2O	NaOH
1,220	26	44,0	15,18	19,85	185	239
1,231	27	46,2	15,96	20,59	196	253
1,241	28	48,2	16,76	21,42	208	266
1,251	29	50,4	17,55	22,64	220	283
1,263	30	52,6	18,35	23,67	232	299
1,274	31	54,8	19,23	24,81	245	316
1,285	32	57,0	20,00	25,80	257	332
1,297	33	59,4	20,80	26,83	270	348
1,308	34	61,6	21,55	27,80	282	364
1,328	35	64,0	22,35	28,83	295	381
1,332	36	66,4	23,20	29,93	309	399
1,345	37	69,0	24,20	31,22	326	420
1,357	38	71,4	25,17	32,47	342	441
1,370	39	74,0	26,12	33,69	359	462
1,383	40	76,6	27,10	34,96	375	483
1,397	41	79,4	28,10	36,25	392	506
1,410	42	82,0	29,05	37,47	410	528
1,424	43	84,8	30,08	38,80	428	553
1,438	44	87,6	31,00	39,99	446	575
1,453	45	90,6	32,10	41,41	466	602
1,468	46	93,6	33,20	42,83	487	629
1,483	47	96,6	34,40	44,38	510	658
1,498	48	99,6	35,70	46,15	535	691
1,514	49	102,8	36,90	47,60	559	721
1,530	50	106,0	38,00	49,02	581	750

Gehalt oder englischen Prozenten angeben, so ist nach Gleichung

$$106 : 62 = 107{,}2 : y$$

$$y = \frac{58 \cdot 107{,}2}{106} = 62{,}70\ \%\ \text{engl.}$$

Zur Kontrolle lässt sich auch die Methode der Rücktitrirung (wie S. 79 beim Kalk) anwenden.

25 ccm der Lösung werden mit Phenolphtaleïn und 30 ccm $^1/_{10}$ Schwefelsäure versetzt, zum Sieden gebracht und mit $^1/_{10}$ Kalilauge auf Rot zurücktitrirt. Sind z. B. 3,2 ccm $^1/_{10}$ Kalilauge (Kaliumhydroxyd) verbraucht, so entspricht die kaustische Soda.

$(30 - 3{,}2) \cdot 4 = 107{,}2$ pCt. Na_2CO_3.

Bestimmung des reinen ungebundenen Aetznatrons. Vermutet man in einer kaustischen Soda grössere Mengen Natriumkarbonates und will man diese von der Bestimmung ausschliessen, so bestimmt man erst, wie vorstehend beschrieben, das Gesammtalkali. Darauf nimmt man eine zweite Portion von 25 ccm derselben Lösung aus dem Literkolben, versetzt diese mit 25 ccm $^1/_{10}$ Chlorbarium, fügt Phenolphtaleïn zu und titrirt, ohne zu filtriren, das gebildete Bariumhydroxyd mit $^1/_{10}$ Oxalsäure. Bei dieser Titrirung sind die aus Natriumkarbonat und Chlorbarium gebildeten Bariumkarbonat (Niederschlag) und Chlornatrium ohne Einfluss auf das Resultat und nur das Bariumhydroxyd wird entsprechende Mengen Oxalsäure binden.

Angenommen, wir hätten 24,5 ccm $^1/_{10}$ Oxalsäure verbraucht, so entspricht dies $24{,}5 \cdot 4 = 98{,}0$ pCt. Na_2CO_3,

Digitized by Google

oder $\frac{98 . 80}{106} = 73,96$ pCt. Na OH

oder $\frac{98 . 62}{106} = 57,32$ pCt. Na_2O.

Als kohlensaures Natrium sind also 107,2 — 98 = 9,2 pCt. in der kaustischen Soda.

Um in der Fabrik schnell den Gehalt einer Lauge an kaustischer Soda zu ermitteln, bedient man sich der Feststellung der Temperaturen, der specifischen Gewichte und der Tabellen I. S. 82 und 83 und II. S. 84, welches Verfahren indessen keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit hat, da unser Aetznatron des Handels stets durch kleinere oder grössere Mengen von Natronsalzen etc. verunreinigt ist, welche auf das specifische Gewicht ebenfalls von Einfluss sind.

Auf das specif. Gewicht, resp. die Grade Baumé und damit auf den Gehalt an Aetznatron hat die Temperatur der Lauge einen grossen Einfluss, wie Tabelle II deutlich zeigt.

II. Tabelle über den Einfluss der Temperaturen von 0 bis 65° C. auf die Dichte (Grade Baumé) der Aetznatronlauge.

Grade Baumé.	Temperaturen in ° C.													
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65
	2	1.9	1,6	1.4	1,1	1,0	0,9	0,6	0,3	—	—	—	—	—
	3.3	3.2	2,9	2,8	2,5	2,4	2,3	2,0	1,7	1,4	1,1	0,9	0,4	–
	4,6	4,5	4,3	4,1	3,9	3,7	3,5	3,3	3,0	2,8	2,5	2,2	1.9	1,4
	5 9	5,8	5,5	5,4	5,1	5,0	4,9	4,6	4,4	4,1	3,9	3,6	3,1	2,8
	7.3	7.1	6,9	6,7	6,4	6,3	6,2	5,9	5,6	5.4	5,1	4,9	4,5	4,1
	8.6	8,4	8,2	8,0	7,8	7,6	7,5	7,3	7,0	6,7	6,4	6,2	5,8	5,4
	9,9	9,8	9,5	9,4	9,1	9,0	8,9	8,6	8,3	8,0	7,8	7,5	7,1	6,7
	11,1	11.0	10,8	10,6	10,4	10,3	10,1	9.9	9,6	9.4	9,1	8,9	8.4	8,0
	12.3	12,2	12,0	11,9	11,6	11,5	11,4	11.1	10,9	10,6	10,4	10,0	9,8	9,5
	13,6	13.4	13,3	13,0	12,8	12,6	12,4	12,2	12,1	11,9	11,5	11,1	10,9	10,5
	14 9	14.6	14,5	14,3	14,0	13,8	13,5	13,2	13,0	12,9	12,7	12,3	12,0	11.8
	16.1	15.9	15,7	15,4	15,2	15,0	14,8	14,5	14,3	14,0	13,8	13,4	13,0	12,7
	17.3	17,0	16,8	16,5	16,3	16,1	15,9	15,7	15,5	15,2	15,0	14,6	14,3	13,9
	18 4	18.2	18,0	17,8	17,5	17.3	17.0	16,8	16,5	16.2	16,0	15,7	15,4	15,1
	19,4	19.2	19,0	18,8	18,6	18.4	18,2	18,0	17,8	17,4	17,1	16,8	16,5	16,2
	20,4	20,2	20,0	19,8	19,5	19,3	19,1	18,9	18,6	18,4	18,2	18,0	17,6	17,3
	21.6	21,3	21,2	20,9	20,5	20.3	20.1	19.9	19,6	19,4	19,2	19,0	18,7	18,4
	22.7	22,5	22,2	22	21,7	21.4	21,2	20,9	20,7	20,4	20,2	20,0	19,7	19,4
	23 7	23,5	23,2	23	22,7	22,5	22,3	22 0	21,8	21,6	21,3	21,1	20,8	20,4
	24,7	24,5	24,2	24	23,7	23,5	23,3	23,0	22,8	22,6	22,4	22,2	22,0	21,7
	25,7	25,5	25,2	25	24,7	24,4	24,3	24,0	23,8	23,5	23,2	23,1	22,9	22,6

Hat man es also mit einer Lauge zu thun, die unter oder über 15° C. Temperatur hat, so bestimmt man zunächst nach Tabelle II die entsprechenden Grade Baumé, welche die Lauge bei 15° C. haben würde und kann aus Tabelle I prozentualiter den annähernden Gehalt an Na_2O oder NaOH erfahren, ebenso kann man ablesen, wie viel kg Na_2O oder NaOH 1 cbm dieser Lauge enthält.

Beispiel: Eine Lauge sei 50° warm und zeige etwas unter 6,5° B an der Spindel, so entspricht dies nach Tabelle II 8° B. bei 15° C. Temperatur. Nach Tabelle I enthält aber dieselbe 4,1 % Na_2O oder 5,29 % NaOH; 1 cbm der Lauge enthält 43,46 kg Na_2O oder 56,07 NaOH.

Herstellung reiner Kochlauge aus Aetznatron. Will man für Stofffabrikation eine Lauge ansetzen, was

Digitized by Google

unbedingt dem direkten Zuteilen von festem Aetznatron in Stücken im Kocher vorzuziehen ist und soll diese Lauge 4% pCt. reines Aetznatron (NaOH) enthalten, so sind 47,5 kg (100% NaOH) = 51,2 kg (72% Na_2O) = 59,2 kg (62% Na_2O) Aetznatron auf 1 cbm zu lösen.

Untersuchung einer Aetznatronlauge auf Gesamtalkali und reines ungebundenes Aetznatron. Man entnimmt, ähnlich der Untersuchung von Kalkmilch S. 78 r. Sp. unten, dem Laugevorrat mit einer Pipette 100 ccm, füllt dieselbe im Literkolben mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt tüchtig um und nimmt 50 ccm dieser verdünnten Lauge und bestimmt nach den Vorschriften S 82 und 83 den Gesamtalkaligehalt mit 1/10 Normalschwefelsäure und den reinen ungebundenen Aetznatrongehalt mit 1/10 Oxalsäure.

Angenommen, wir haben im ersten Falle 4,2 ccm 1/10 Schwefelsäure, im zweiten Falle nach Zusatz von Chlorbarium 3,75 ccm 1/10 Oxalsäure verbraucht, so entspricht das Gesamtalkali

$4{,}2 \cdot 200 \cdot 0{,}080 = 67{,}2$ g im Lit. $= 6{,}72$% NaOH

und als Aetznatron ist

$3{,}75 \cdot 200 \cdot 0.080 = 60$ g im Liter $= 6$% NaOH,

oder umgerechnet $\frac{6{,}72 \cdot 62}{80} = 5{,}208$% Na_2O

als Gesamtalkali, resp.

$\frac{6 \cdot 62}{80} = 4{,}65$% Na_2O als reines Aetznatron.

Der Einfachheit wegen wird das Eintragen des Aetznatrons in Stücken in den Kocher dort vielfach ausgeführt, wo man noch mit Aetznatron arbeitet, was jedoch nur noch vereinzelt vorkommt. Stroh, Aetznatron und Wasser kommen in abgemessenen Mengen in den Kocher und nach kurzer Zeit Drehen wird sofort mit Kochen begonnen. Als Nachteile kommen bei dieser Arbeit infolge ungleichmässiger Benetzung des Häcksels ungleichmässiges Kochen und stark wechselnde und geringe Kocherfüllung vor. Bei allmählichem Einlaufen der Lauge während des Einstopfens des Häcksels in die Kocher bringt man mehr Häcksel in denselben unter und erzielt gleichmässigeren Ausfall der Kochungen, als bei der soeben beschriebenen rohen Arbeit.

Das Lösen der sog. Trommelsoda geschieht am besten in schmiedeeisernen Reservoiren von bekanntem Inhalt mit einer laugebeständigen Messskala. Auf dem Boden dieser Behälter liegt ein Rost aus Flacheisen. Behufs leichterer Lösung des Aetznatrons besonders im Winter wird ein Dampfzuleitungsrohr unter dem Rost angebracht. Man erwärmt mit direktem Dampf auf 30—35° C.

Die Verwendung festen Aetznatrons des Handels hat aber nur einen Sinn, wenn man auf Wiedergewinnung des Natrons von vornherein verzichten kann. Man muss sich klar sein, dass der gewonnene Stoff in diesem Falle, wo man dann in der Regel den vollständigen Verlust des aufgewendeten Natrons in den Kauf nehmen muss sehr teuer wird.

Nach älteren Betriebserfahrungen braucht man zur Gewinnung von 40 kg gebl. Strohstoff aus 100 kg Strohhäcksel 20 bis 22 kg (72%) Aetznatron, also 50 bis 55% Gewicht des erhaltenen lufttrockenen Stoffes von diesem teuren Kochmaterial.

Die von Lee in Skandinavien und Deutschland Anfang der 70er Jahre gegründeten Holzzellstofffabriken brauchten nach den gemachten Erfahrungen auch nicht weniger als 65 bis 75 kg Aetznatron (70/72% Na_2O-Gehalt) und darüber auf 100 kg ungebleichter lufttrockener Holzcellulose.

Es lag daher sehr nahe, eine bedeutende Verbilligung der Natronzellstoffe in der Wiedergewinnung der Natronverbindungen zu suchen, und da es gelang, zunächst 60 bis 75% der aufgewendeten Chemikalien in Form kohlensauren Natrons durch den Eindampf- und Calcinirprozess in Oefen zurückzugewinnen, so war ein weiterer Fortschritt den Chemikalienverlust anstatt durch Aetznatron NaOH durch calc. oder Ammoniak-Soda Na_2CO_3 zu ersetzen, denn man war ja bei Einrichtung der Wiedergewinnung so wie so gezwungen

Digitized by Google

die Ofenasche (schwarze Soda genannt) durch Kochen mit Aetzkalk in Aetznatronlauge umzuwandeln, konnte also ohne Umstände den Verlust durch frische Soda ersetzen und diese mit der Ofenasche kaustiziren.

Kohlensaures Natron, Natriumcarbonat, Soda. Na_2CO_3.

Bestimmung des Gehaltes der Handelssoda (calcinirte Soda und Ammoniaksoda) nach Dr. Clemens Winkler.

Man zieht eine Generalprobe aus 10 oder mehr Fässern der Soda, welche soeben angekommen und trocken ist, mittelst eines Löffelbohrers und nimmt von dem in einer grossen Schale gut durchmischten Pulver 5,30 g, löst diese in einem Becherglase in Wasser, führt die Lösung in einen Literkolben über, spült Glas und Trichter mit der Spritzflasche gehörig nach und verdünnt bis zur Marke, worauf man gehörig durchmischt.

1) Direktes Titriren. 25 ccm der Lösung versetzt man mit wenigen Tropfen Methylorange und titrirt in der Kälte mit $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure auf Rosa.

Es seien 22,6 ccm $^1/_{10}$ Schwefelsäure verbraucht, dann sind gefunden

$$22{,}6 \cdot 4 = 90{,}4 \text{ pCt. } Na_2CO_3.$$

2) Rücktitriren. 25 ccm der Lösung versetzt man mit Phenolphtaleïn, fügt 25 ccm $^1/_{10}$ Schwefelsäure zu, erhitzt die entfärbte Flüssigkeit behufs Austreibung der Kohlensäure zum gelinden Sieden und misst den verbliebenen Säureüberschuss mit $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd zurück.

Verbraucht wurden 2,4 ccm $^1/_{10}$ Kaliumhydroxyd, also sind gefunden

$$(25 - 2{,}4)\ 4 = 90{,}4 \text{ pCt. } Na_2CO_3.$$

Die vollständige Analyse einer Handelssoda, die man dem Fachchemiker überlassen mag, erfolgt auf: 1) unlöslichen Rückstand, 2) kohlensaures Natron, 3) Aetznatron, 4) Schwefelnatrium, 5) schwefligsaures Natron, 6) schwefelsaures Natron, 7) Chlornatrium und 8) Eisen

Das kohlensaure Natron löst sich in Wasser je nach dessen Temperatur in verschiedenen Mengen, in grösster Menge bei 32° C., wie folgende Tabelle III nach Lunge ergibt:

III. Tabelle. Löslichkeit des kohlensauren Natrons.

100 Teile Wasser lösen bei			
° C.	Teile Na_2CO_3	° C.	Teile $NaCO_3$
0	6,97	**32**	**59,00**
10	12,06	34,8	46,20
15	16,20	80	45,90
20	21,71	90	45,60
25	28,50	100	45,10
30	37,24	106	Siedepunkt der gesättigten Lösung.

Die Handelssoda wird in den in Betracht kommenden Ländern bezüglich ihres Natrongehaltes nach Grädigkeit verkauft, die in verschiedener Weise zum Ausdruck gebracht wird.

Die Grädigkeit wird in Deutschland nach Prozenten Na_2CO_3, in England nach pCt. Na_2O (sog. Gay-Lussac'schen Graden) oder nach Newcastler-Graden angegeben, während man in Frankreich die Grade von Descroizilles benutzt, welche die Gewichtsteile H_2SO_4 angeben, die zur Absättigung von 100 Gewichtsteilen Soda nötig sind.

Die Tabelle IV gibt einen Vergleich dieser Grädigkeiten und der Prozente NaOH der Handelssoda.

Hat man nach der oben angegebenen Bestimmung den Gehalt einer Handelssoda untersucht und 90,61 pCt. Na_2CO_3 gefunden, so heisst dies nach Tabelle IV, die Soda hat 53,00 % Na_2O oder 53,00° G.-L. = 90,61° deutsch = 53,7° New-C. = 83,77° französisch und entspricht 68,38 pCt. NaOH.

Den Gehalt an kohlensaurem Natron von Lösungen kann man annähernd nach folgender V. Tabelle bestimmen

Digitized by Google

IV. Tabelle zum Vergleich der Grädigkeit der Handelssoda.

Gay-Lyssac-Grade % Na_2O	Deutsche Grade % Na_2CO_3	Newcastler Grade	Französische Grade H_2SO_4	pCt. NaOH	Gay-Lyssac-Grade % Na_2O	Deutsche Grade % Na_2CO_3	Newcastler Grade	Französische Grade H_2SO_4	pCt. NaOH
50	85,48	50,66	79,03	64.50	65	111,14	65,85	102,74	83,87
51	87,19	51,67	80,61	65,80	66	112,85	66,87	104,32	85,16
52	88,90	52,68	82,19	67,09	67	114,56	67,88	105,90	86,45
53	90,61	53,70	83,77	68,38	68	116,27	68,89	107,48	87,74
54	92,32	54,71	85,35	69,67	69	117,98	69,91	109,06	89,03
55	94,03	55,72	86,93	70,96	70	119,69	70,92	110,64	90,30
56	95,74	56,74	88,52	72,25	71	121,39	71,93	112,23	91,60
57	97,45	57,75	90,10	73,54	72	123,10	72,95	113,81	92,90
58	99,16	58,76	91,68	74,83	73	124,81	73,96	115,39	94,19
59	100,87	59,77	93,26	76,12	74	126,52	74,97	116,97	95,48
60	102,58	60,79	94,84	77,40	75	128,23	75 99	118,55	96,77
61	104,30	61,80	96,42	78,70	76	129,94	77,00	120,13	98,06
62	106,01	62,82	98,00	80,00	77	131,65	78,01	121,71	99,35
63	107,22	63,83	99,58	81.29	77,5	132,50	78.52	122,50	100,00
64	109,43	64,84	101,16	82,58					

V. Tabelle über den Gehalt an kohlensaurem Natron bei 15° C.

Spec. Gewicht	° Baumé	Gewichts-pCt. Na_2CO_3	1 cbm Lösung enthält kg Na_2CO_3	1 cbm Aetznatronlauge durch Kaustiziren mit Aetzkalk herzustellen, erfordert kg Na_2CO_3
1,007	1	0,67	6,8	8,2
1,014	2	1,33	13,5	15,1
1,022	3	2,09	21,4	24,4
1,029	4	2,76	28,4	31,5
1,036	5	3,43	35 5	41,9
1,045	6	4,29	44,8	50,4
1,052	7	4,94	52,0	61,—
1,060	8	5,71	60,5	69,4
1,067	9	6,37	68,0	79,5
1,075	10	7,12	76,5	89,6
0,083	11	7,88	85,3	100,7
0,091	12	8,62	94,0	111,6
1,100	13	9,43	103,7	123,—
1,108	14	10,19	112,9	133,—
1,116	15	10,95	122,2	Um also 1 cbm Aetznatronlauge von 6° B. Stärke herzustellen, müssen 50,4 kg 100 Grad (Deutsch) oder 59,3 kg 85 Grad deutsch Soda kaustizirt werden.
1,125	16	11,81	132,0	
1,134	17	12,43	148,0	
1,182	18	13,16	150,3	
1,152	19	14,24	164,1	

Digitized by Google

VI. Tabelle über den Einfluss der Temperaturen von 0 bis 65° C. auf die Dichte (Grade Baumé) der Handelssodalösung.

Grade Baumé.	Temperaturen in ° C.													
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65
	1,9	1,7	1,6	1,4	1,3	1,2	0,9	0,6	0,3	—	—	—	—	—
	3,2	3,0	2,9	2,8	2,6	2,5	2,3	2,0	1,7	1,4	1,0	0,6	0,3	—
	4,5	4,4	4,3	4,1	4,0	3,9	3,6	3,3	3,0	2,8	2,4	2,0	1,7	1,3
	5,8	5,6	5,5	5,4	5,3	5,1	4,9	4,6	4,4	4,1	3,7	3,3	3,0	2,6
	7,1	7,0	6,9	6,7	6,6	6,4	6,2	5,9	6,6	5,4	5,0	4,6	4,4	4,0
	8,6	8,4	8,2	8,0	7,9	7,6	7,5	7,3	7,0	6,7	6,3	5,9	5,5	5,1
	10,0	9,8	9,5	9,4	9,3	9,0	8,7	8,4	8,2	7,9	7,5	7,1	6,9	6,4
	11,4	11,1	10,9	10,6	10,4	10,2	9,9	9,6	9,4	9,1	8,7	8,3	8,0	7,6
	12,6	12,3	12,1	11,9	11,6	11,4	11,1	10,9	10,6	10,4	10,0	9,6	9,4	9,0
	13,8	13,5	13,2	13,0	12,8	12,6	12,3	12,1	11,9	11,6	11,3	10,9	10,5	10,1
	15,0	14,8	14,5	14,3	14,0	13,8	13,5	13,3	13,0	12,8	12,4	12,1	11,8	11,4
	16,1	15,9	15,7	15,4	15,2	15,0	14,8	14,5	14,2	13,9	13,5	13,1	12,8	12,4
	17,3	17,0	16,8	16,5	16,3	16,1	15,9	15,7	15,4	15,1	14,8	14,4	14,0	13,6
	18,4	18,2	18,0	17,8	17,5	17,3	17,0	16,8	16,4	16,1	15,8	15,4	15,2	14,9
	19,4	19,2	19,0	18,8	18,6	18,4	18,2	18,0	17,6	17,3	17,0	16,7	16,3	16,0
	20,4	20,2	20,0	19,8	19,6	19,4	19,2	19,0	18,8	18,6	18,3	18,0	17,6	17,3
	21,7	21,3	21,1	20,9	20,7	20,4	20,2	20,0	19,8	19,5	19,2	18,9	18,5	18,2
	22,8	22,5	22,3	22,0	21,8	21,6	21,3	21,1	20,8	20,4	20,1	19,8	19,4	19,1
	23,8	23,5	23,3	23,0	22,8	22,6	22,4	22,2	21,9	21,6	21,2	20,8	20,4	20,1
	—	—	—	24	23,8	23,6	23,4	23,2	22,9	22,6	22,3	21,9	21,6	21,1
	—	—	—	25	24,8	24,6	24,4	24,1	23,9	23,6	23,2	22,9	22,5	22,2
	—	—	—	26	25,8	25,5	25,3	25,0	24,8	24,5	24,1	23,8	23,4	23,1

Haben wir eine Sodalösung, die bei 40° C. Temperatur nahezu 12° B. anzeigt, so heisst dies nach obiger Tabelle VI 13° B. bei 15° C Temperatur und nach Tabelle V hat dieselbe einen Gehalt an kohlensaurem Natron (Na_2CO_3) von 9,43 pCt.

Herstellung von Aetznatronlaugen mittelst kohlensauren Natrons (Handelssoda) und Aetzkalk.

Man löst in einem schmiedeeisernen Reservoir Soda in angewärmtem Wasser, erhitzt fast bis zum Sieden und trägt dann Aetzkalk mittelst in die Lösung eingehängter Siebkörbe nach und nach ein und kocht die Mischung der Sodalösung mit dem sich löschenden Kalk. Es findet folgende Umsetzung statt:

$$Na_2CO_3 + CaO + H_2O = 2(NaOH) + CaCO_3.$$

Hätten wir mit reinen Rohmaterialien zu thun, so wären die Molekulargewichte $Na_2CO_3 = 106$ und $CaO = 56$ massgebend für die zweckmässige Mischung, also auf 100 kg Na_2CO_3 müssten 52,83 kg CaO zugeteilt werden.

Da aber weder die Handelssoda reines Na_2CO_3 (106°), noch der gebrannte Kalk reines CaO repräsentiren, so ist das Verhältnis „Handelssoda zu Kalk" je nach Grädigkeit ersterer und Reinheit des letzteren in der Praxis ein verschiedenes. Haben wir z. B. 89° Soda und 96 % gebrannten Kalk, so werden

100 kg 89° Soda entsprechen 84 kg 106° Soda, diese würden 44,2 kg reines CaO oder 46 kg 96 % CaO erfordern.

Das Verhältnis der zu kochenden Mengen wären also 100 kg 89° Soda und 46 kg 96 % CaO.

In der Praxis der frühesten Natronzellstofffabrikation nahm man gerne einen Ueberschuss (5—10 %) an Kalk, um sicher

Digitized by Google

zu sein, dass möglichst alles Natriumcarbonat in Aetznatron übergeführt werde Es kommt noch hinzu, dass der Aetzkalk des Handels bis zu seiner Verwendung unter Einfluss der Kohlensäure der Luft sich oft teilweise in kohlensauren Kalk umgewandelt hat, so dass er dadurch teilweise seine Wirkung verfehlt und daher noch mehr Aetzkalk genommen werden muss, als obige Zahlen angeben.

Um diesen letzten Verlust an Aetzkalk zu vermeiden, löschen einige Fabrikanten den frisch gebrannten Kalk ab und bewahren ihn so als breiiges Kalkhydrat in Gruben bis zur Verwendung auf. Gegen dieses Verfahren lässt sich nichts einwenden, nur muss in jedem Falle bekannt sein, wie viel wirksames Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$, oder Calciumoxyd CaO in 1 Liter des verwendeten Kalkbreies enthalten ist.

In Fabriken, die dieses vorherige Ablöschen nicht ausführen und wegen ihrer ungünstigen Lage zu Kalköfen öfter in die Lage kommen, alten zerfallenden Aetzkalk zu verwenden, müssen auf 100 kg Soda (89 ° deutsch) viel mehr davon nehmen als S. 88 (rechte Sp. unten) gesagt war; es kommt vor, dass bis zum Doppelten, statt 46 kg also 90 kg und mehr an Kalk genommen werden muss, um die Kaustizirung in hinreichender Weise zu erreichen. Dies ist aber als Ausnahmsfall anzusehen.

Eine norddeutsche Natron-Holzzellstoffabrik verwendete in den ersten Jahren ihres Bestehens bei Anwendung direkter Feuerheizung der Kocher, nach Aufschreibung einer längeren Betriebsperiode, auf 100 t Zellstoff zur Bereitung der Kochlaugen:

145 t wiedergewonnene Soda (80 °)
= 130 t Soda von 89 °
24 t Leblanc-Soda 89 °

zusammen also 154 t Soda 89 °

und 77,7 t guten gebrannten Kalk. Mithin kamen auf 100 kg 89 ° Soda 50,5 Aetzkalk oder auf 100 kg Stoff 154 kg 89 ° Soda und 77,7 kg Aetzkalk.

Ende der 70er Jahre nahm Verfasser für das Laugenkochen auf 100 kg 89 ° Handelssoda. 52 kg guten, frisch gebrannten Rüdersdorfer Kalk. Trotz des Kalküberschusses blieben noch 5—10 % des kohlensauren Natrons in der Lauge, was aber lieber in den Kauf genommen wurde, als die Anwendung übergrosser Mengen Kalk.

In einer Strohstofffabrik Norddeutschlands war das Verhältnis nach Angaben von Schacht 100 kg 89 ° Soda: 61,4 kg gebrannter Kalk.

Es ist von allergrösster Bedeutung für einen rationellen Zellstofffabrikationsbetrieb, dass von Fall zu Fall das beste Verhältnis von Soda und Aetzkalk bei Kaustizirung der Laugen ausprobirt wird.

Zu wenig Kalk anwenden heisst: zu viel nicht kaustizirte Soda mit geringer Wirkung durch die Fabrikation schleppen und hierdurch Geld verlieren. Zu viel Kalk nehmen heisst: zwar das Mögliche erreichen bezüglich Umwandlung der Soda in Aetznatron, aber das »Zuviel« ist eben fortgeworfenes Geld, nicht nur, weil der Kalk Geld kostet, sondern auch weil die sich bildende grosse Menge Kalkschlamm die Klärung der Lauge erschwert und naturgemäss viel mehr Natron bindet als eine kleinere Menge Kalkschlamm. Man hat neben der grösseren Ausgabe für Aetzkalk viel mehr Arbeit beim Auswaschen des Kalkschlammes, mehr Natronverlust und man muss unnütz viel Rückstände auf die Halde fahren. Das Alles verteuert den Stoff!

Einige sonst sehr reine Kalke klären sich in Natronlaugen sehr langsam und schwer ab; so machte Verfasser beispielsweise mit Wiesbadener Marmorkalk schlechte Erfahrungen, indem sich die Laugen nur sehr langsam klärten.

Um sicher zu sein, dass der Kalkschlamm, der beim Abziehen der klaren Laugen noch in kleinen Mengen in die Vorratsbassins mit übergeführt würde, zurückgehalten wird, schaltete Verf. Mitte der 70er Jahre einen grösseren Kies- und Kiessandfilter zwischen Laugenkocher und Reservoir mit Erfolg ein. Später werden wir noch mehr darüber hören.

Digitized by Google

Schacht sagt aus seiner Praxis: Reiner fetter Aetzkalk, der in Wasser gelöst, beim Setzen magere Eigenschaften entwickelt, d. h. sich möglichst schnell und compact setzt, ist am geeignetsten für den Kaustizirungsprozess der Sodalaugen Solche Kalke kommen nur vereinzelt vor Wichtig ist es, die Sodalösung so heiss wie möglich mittelst Dampf anzuwärmen und dann erst den Kalk einzutragen. Je stärker die Sodalösungen sind, um so unvollkommener fällt das Kaustiziren aus, und um so grösser werden die Natronverluste, denn starke Aetznatronlösungen entziehen dem Calciumcarbonat Kohlensäure und unlösliche Natronsalze gehen in das grosse Schlammvolumen über.

Die Frage: »Welchen Einfluss übt die Kohlensäure der atm. Luft auf die Kaustizität der Lauge aus?« beantwortet Schacht wie folgt:

» »Kochlaugen gleicher Herstellung wurden einmal unter Luftabschluss und das andere Mal im offenen Gefäss an der Luft im trockenen Raume aufbewahrt. Die Proben wurden von Tag zu Tag untersucht und ergaben:

1) Kochlauge im offenen Gefäss an der Luft.
gr. im Liter.

Datum	° C. Temp.	Na_2CO_3	NaOH	Na_2S.
25. Septbr.	43 ° C.	16. 9	56. 9	13 1
26. „	17 „	16. 4	59. 4	13. 0
28. „	20 „	19. 6	58. 4	12. 8
29. „	19 „	20. 6	57. 5	13. 3
30. „	18 „	21. 7	57. 0	13. 8
1 Oktbr.	15 „	22. 7	56. 8	13 9
2. „	17 „	23. 3	56. 9	13. 8
3. „	19 „	23. 8	56. 8	13. 9
6. „	18 „	31. 8	53. 1	13. 7
9. „	18 „	38. 5	50. 4	13. 9

2) Kochlauge im geschlossenen Gefäss.
gr. im Liter.

Datum	° C. Temp.	Na_2CO_3	NaOH	Na_2S.
23. Septbr.	48 ° C.	15. 3	57. 6	14. 7
24. „	25 „	14. 8	58. 8	15. 1
25. „	26 „	15. 9	58. 2	14. 9
26 „	18 „	14. 8	59. 4	14. 5
28. „	23 „	14. 8	59. 5	14. 5
29. „	20 „	15 9	58. 8	14. 3
30. „	18 „	15. 9	58 9	14. 2
1. Oktbr.	15 „	15. 9	58 8	14. 3
2. „	16 „	15. 9	58 6	14 5
3. „	20 „	15. 9	58. 5	14. 6

Die Haltbarkeit der kaustizirten Laugen an atmosphärischer Luft ist also begrenzt. Die Laugen zersetzen sich durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft.« «

Calcinirte Soda (Leblanc) des Handels bildet ein weisses bis gelbliches Pulver, zeigt nur wenig Verunreinigungen und enthält etwa:

Digitized by Google

Na_2CO_3	97	bis 90	%
Na OH	0,75 „	2	„
Na_2SO_4 und Na Cl.	1 „	5,75	„
Unlösliches, besonders $CaCO_3$, Thonerde, Kieselsäure u. Eisenoxyd	1 „	1,25	%
Feuchtigkeit	0,25 „	1	„

R. Hoffmann gibt in der Chemischen Industrie 1879 Seite 418 nachfolgende Analyse einer calc. Soda aus dem täglichen Betriebe der Chemischen Fabrik Griesheim:

Natriumcarbonat	98,20 %
Chlornatrium	0,10 „
Natriumsulfat	0,69 „
Sulfit und Thiosulfat	0,10 „
Unlösliches	0,11 „
Wasser	0,67 „

Die Ammoniak- oder Solvay-Soda ist im allgemeinen reiner und wertvoller, daher in den Papier- und Papierstoffindustrien auch gesuchter und findet heute vorwiegend Verwendung; sie steht entsprechend auch höher im Preise als die Leblanc-Soda.

Aetznatron kommt in der Ammoniaksoda nicht vor.

Stärke der frischen Aetznatron-Kochlaugen.

Verfasser kochte in den 80er Jahren mehrere Jahre hindurch Kiefernholz mit 3—5 % Na_2O oder 3,87 — 6,45 % Na OH enthaltenden Laugen bei direkter Feuerheizung. Bei 4 % Na_2O-Gehalt der Lauge als Aetznatron wurden die sichersten Resultate erzielt.

Es gelang übrigens, mit Laugen von 1 bis 7 % Na_2O (als Aetznatron) gut aufgeschlossenen Holzzellstoff zu erzielen, bei der unteren Grenze bleibt der Stoff aber noch dunkelbraun, bei der oberen Grenze geht die Ausbeute des hellen Stoffes stark zurück.

Nach einer Analyse aus der Zeit der 70er Jahre enthielt eine aus selbstgewonnener schwarzer Sodaasche einer Holzzellstofffabrik hergestellte Lauge nach Kaustiziren mit Aetzkalk im Liter:

52,00 g Na OH = 40,30 g Na_2O
6,17 „ Na_2CO_3
1,37 g Na_2S
4,79 „ Na_2SO_4
0,13 „ Thonerde
0,08 „ Eisenoxyd
0,31 „ Kieselsäure
0,15 „ Aetzkalk,

die nach Obigem als eine Normallauge zur Kochung von Natron-Holzzellstoff betrachtet werden kann, vorausgesetzt, dass nicht unter Dampfeinströmung in die Kocher, sondern mit direktem Feuer geheizt wird. Im Falle direkter Dampfeinströmung, d. h. allmähliger Verdünnung der Lauge im Kocher muss die Kochlauge stärker, etwa 5—6 % Na_2O-Gehalt hergestellt werden.

Nach Schachts Angaben arbeiten die deutschen Papierfabriken mit eigener Strohzellstoffbereitung unter Anwendung von Aetznatronlaugen und Kochung mittelst direkter Dampfeinströmung meist mit Laugen von 4,5 bis 6 % Na_2O-Gehalt.

Aufgewendet werden für Herstellung der Frischlaugen in der Natronholzzellstofffabrikation auf 100 kg fertigen Stoff etwa 130—155 kg 89° Soda und 60 bis 77 kg Aetzkalk, in der Strohzellstofffabrikation 40 bis 60 kg 89° Soda 25 bis 40 kg Aetzkalk.

Gewinnung der Sodaasche oder der Sodaschmelze aus den benutzten Kochlaugen.

Die zum Kochen des Holzes oder Strohes gebrauchten Kochlaugen haben sich durch Aufnahme von Pflanzenstoffen wesentlich verändert.

Die in den Kochern selbst befindlichen tiefbraungefärbten, heissen Ablaugen werden in Reservoire der Verdampfanlagen und Kalciniröfen befördert. Der Stoff wird ferner mit dünnen heissen Laugen und schliesslich mit heissem Wasser gewaschen und die so resultirenden stärkeren Waschlaugen ebenfalls direkt in diese Reservoire geleitet, oder sie dienen erst in Kesseln zur Dampfentwickelung, wobei sie sich gleichzeitig erhitzen und konzentriren und schliesslich in die Oefen überführt werden. Neuerdings hat man das Eindicken der Ablaugen mittelst sparsam arbeitenden Mehrkörper-Verdampfanlagen

Digitized by Google

sehr weit getrieben und soll später davon ausführlich die Rede sein.

VII. Tabelle. Soda-Aschengehalt der Kocherablaugen einer norddeutschen Holzzellstofffabrik bei 15° C. Temperatur.

° B.	specif. Gewicht.	1 l ergiebt etwa g Asche	$Na_2 CO_3$ der Asche.
6	1,045	40,5	Nach vielfachen Analysen hatte diese Asche 80 pCt. $Na_2 CO_3$-Gehalt durchschnittlich.
7	1,052	51.2	
8	1,060	61,9	
9	1,067	71,5	
10	1,075	81,0	
11	1,083	89,1	
12	1,091	97,2	
13	1,100	105,5	
14	1,108	113,5	
15	1,116	121,5	
16	1,125	130,0	
17	1,134	138.5	
18	1,142	148,2	
19	1,152	159,1	
20	1,162	170,0	
21	1,171	180,0	
22	1,180	190,0	
23	1,190	201.5	
24	1,200	212,0	
25	1,210	222,5	
26	1,221	233,2	
27	1,231	244,0	
28	1,241	254.0	
29	1,252	264,2	
30	1,263	275,4	

In Flammöfen verschiedener Bauart werden dann diese dicken Ablaugen bis zur völligen Trockene eingedampft und die organischen Stoffe grösstenteils oder möglichst ganz verbrannt. Nach dem Herausreissen der noch brennenden Schlacke und Anhäufen derselben brennt dieselbe weiter, sintert allmählig zusammen und schliesslich fliesst zum Teil sogenannte Schmelze aus dem Haufen. Bearbeitet man dagegen die brennende Schlacke längere Zeit im letzten Herde des Ofens mit eisernen Rührstangen und Krücken, so brennt dieselbe gradatim zu einer krümeligen Asche aus, die in Kammern gethan, teilweise und allmählig zu grauer bis weisser Soda ausglüht.

Die so gewonnenen Schmelzen und Aschen sind für die Fabrikation der Frischlaugen sogleich wieder verwendbar, und erfahrungsgemäss kann man sie in ihrem Gehalt an Na_2O mit etwa 75—80 % sowohl in der Holzzellstoff- als auch in der Strohstofffabrikation rechnen.

Bei dem Eindickungs- und Kalcinirprozess wird das mit den Inkrusten des Holzes resp. Strohes lose Verbindungen eingegangene Natron vorwiegend in kohlensaures Natron übergehen. Infolge des Schwefelgehaltes der Kohle bildet sich aber auch schweflige Säure in geringen Mengen, die mit den Natronverbindungen zunächst schwefligsaures und schwefelsaures Natron bildet. Die Hochglut des Ofens und die Einwirkung der Kohle, welche aus den organischen Bestandteilen der Lauge sich bildet, führen die Sulfate teilweise noch in Carbonate und durch Reduktion in unterschwefligsaures Natron und Schwefelnatrium über.

So hatte die Asche einer Holzzellstofffabrik, welche aus einer braunen, etwa 7,2° B. schweren Lauge hervorgegangen war, nach nochmaligem Durchglühen im Platintigel folgenden Gehalt:

85,9 % kohlensaures Natron,
8,5 „ schwefelsaures Natron,
2,7 „ Schwefelnatrium,
1,2 „ kieselsaures Natron,
0,2 „ Thonerde,
0,3 „ Kalk,
0,6 „ Kohle.

Dass sich besonders Soda und Glaubersalz beim Kalcinirprozess bilden, bestätigte auch eine Analyse der Flugasche aus den Ofenzügen, welche folgende Bestandteile ergab:

Soda	13,25 %,
schwefels. Natron	46,00 „
Kochsalz	7,64 „
Unlösliches	33,11 „

Dass durch den Kalkschlamm grössere Alkaliverluste entstehen, wussten die Cel-

Digitized by Google

lulosetechniker schon in den 70er Jahren. So ergab die Analyse eines trockenen Kalkschlammes einer norddeutschen Cellulosefabrik 2,5% lösliche, 3,7% unlösliche Natronverbindungen (die Prozente als Soda Na_2CO_3 berechnet). Da auf 100 kg Stoff etwa 200 kg dieses trockenen Schlammes entfielen, so entsprach dieser Verlust $2 \cdot 6{,}2 = 12{,}4$ kg $Na_2CO_3 \backsim 13{,}4$ kg 89° Handelssoda bei allerdings nicht genügender Auswaschung.*

Wir sehen also, dass grosse Salzverluste bei der Ofenarbeit und bei der Kaustizirung der Laugen unausbleiblich sind.

Nach Ueberwindung der ersten Kinderkrankheiten in der Sodawiedergewinnung in den 70er Jahren rechnete man mit 30 bis 25% Salzverlusten, später wurden diese in gut geleiteten Fabriken auf 15—10% des aufgewendeten Natrons vermindert.

Dieser Salzverlust musste bei jeder Laugenkochung oder von Zeit zu Zeit durch Einschiebung einer Kochung aus frischer Handelssoda ersetzt werden. Da man, um 100 kg guten bleichbaren Natron-Holzzellstoff zu gewinnen, etwa 150 kg 89° Soda aufgewendet werden mussten (vergl. S. 91 rechte Spalte und Mitte), so stellte sich der Verlust auf 100 kg Stoff auf mindestens 37,5 kg 89° Soda.

Später wurden die Sodaaufwendungen etwas geringer, ausserdem verringerten sich die Sodaverluste, so dass man auf 20—12½ kg 89° Sodaverlust auf 100 kg Stoff herabkam.

Zuverlässige Analysen für Sodaaschen und Frischlaugen aus den heutigen Betrieben von Natron-Holzzellstoff-Fabriken standen leider dem Verfasser nicht zur Verfügung, da die reine Sodaarbeit fast nirgends mehr geübt wird.

Aus der Natron-Strohzellstoff-Fabrikation verdankt Verfasser dem Herrn Prof. Dr. Goldberg zu Chemnitz einige Analysen von wiedergewonnenen Aschen und Frischlaugen. Auf die geringen Mengen darin enthaltener Sulfide wurde keine Rücksicht genommen, ebenso wurde unberücksichtigt gelassen, dass die Kieselsäure zum Teil kieselsaure Natronverbindungen bildet, welche bei der Bestimmung als Natriumkarbonat in den nachfolgenden Ziffern enthalten sind.

100 g Asche enthielten:

No.	Art der Asche	Na_2CO_3	NaOH	Na_2SO_4	SiO_2	Unlösliches
1	Einmal regen. Soda mit viel Kohle.	58,20	5,50	3,37	11,10	10,96
2	Mehrfach regen. Soda.	69,67	11,92	3,71	10,00	3,06
3	Weiss gebrannte Soda.	73,49	6,83	3,20	10,58	0,94
4	Vielfach regen. Soda.	75,32	1,79	5,21	10,08	3,52

Ungenügend kaustizirte Betriebslauge derselben Fabrik aus ähnlichen Aschen enthielt im Liter:

38,063 g Na_2CO_3, 47,425 g NaOH und nur 1,108 g SiO_2.

Man ersieht deutlich, dass der grosse fast unveränderte Kieselsäuregehalt der Aschen beim Kaustizirungsprozess bis auf etwa 1/10 herabgedrückt und aus den Laugen entfernt wird, indem sich kieselsaurer Kalk bildet, welcher im Schlamme sich vorfinden muss.

Jüngst dem Verfasser eingesandte Aschen- und Frischlaugenproben einer Natron-Strohzellstoff-Fabrik wurden von Dr. Goldberg untersucht und ergaben direkte

* Die im Kalk enthaltene unlösliche Natronverbindung hatte sich nach damaligen Versuchen des Brennens dieser Kalkrückstände, entgegen der Bemerkung Muspratt's, nicht in eine lösliche Verbindung umwandeln lassen.

Digitized by Google

Bestimmungen nach entsprechender Umrechung:

Asche: 55,67 % Na_2CO_3,
3,74 „ NaOH,
0,52 „ Na_2S,
7,32 „ SiO_2,
entsprechend 14,88 % Na_2SiO_3,
4,74 „ Na_2SO_4,
1,55 „ Unlösliches.

Hierbei wurden Chloride und Gesamt-Glühverlust nicht bestimmt

Frischlauge:
1,079 sp. G. = 10½° B.

Es enthielt ein Liter der Lauge bei direkter Bestimmung
59,000 g Gesammtalkalität,
48,800 g kaustische Alkalität,
0,785 g Kieselsäure (SiO_2),
3,173 g Schwefelsäure (SO_3),
3,893 g Schwefelsäure (SO_3) nach Oxydation des Sulfidschwefels.

Bei Titration mit n/10 Jodlösung nach Ansäuern mit Essigsäure 40 cc n/10 Jodlösung.

Darnach berechnet sich im Liter:
48,640 g NaOH
12.128 g Na_2CO_3
0,156 g Na_2S
1,832 g Na_2SiO_3
5,632 g Na_2SO_4.

Schacht versuchte schon Ende der 80er Jahre die kieselsauren Natronverbindungen durch Zufügen von kohlensaurem Kalk im Ofen zu vermindern bezw. fortzuschaffen und wollte dadurch die Natronverluste vermeiden und den Kaustizirprozess verbessern. Seine Versuche hatten Erfolg. Die Resultate im Grossbetriebe in den Winter'schen Papierfabriken zu Wertheim b. Hameln ergaben 3 Ofenschlacken: A) eine bessere Schlacke, B) eine geringere Schlacke, C) dieselbe Schlacke B nach Zusatz von kohlensaurem Kalk im Ofen calcinirt.

100 g Schlacke enthalten in g:

Bestandteile	A	B	C
Na_2CO_3	70.84	56,56	51,56
$NaO(SiO_3)_2$	10,11	18,58	—
SiO_2	—	—	1,68
Na_2SO_4	10,70	6,76	4.47
NaCl	5.40	11,08	5,12
Unlösliches	2,95	7,02	33,30

Es glückte somit, durch Zusatz von kohlensaurem Kalk im Ofen die Silicate schon in der Schlacke in eine unlösliche Kalkverbindung umzuwandeln.

Der unlösliche Rückstand enthielt nach Schacht:
26,10 % Kalk
2,52 „ Magnesia
4,60 „ Eisenoxyd und Thonerde
31,72 „ Kieselsäure
0,60 „ Sand.

Die Entfernung der Kieselsäure aus den Frischlaugen vollzieht sich aber auch, wie wir oben bereits sahen, beim Kaustiziren der Laugen, so dass das von Schacht gefundene Auskalken der Kieselsäure im Ofen keine weitere Anwendung gefunden hat.

Der hohe Preis der Soda, der grosse Kalkverbrauch und die geringe Ausbeute des Holzes an Natronzellstoff von schwerer Bleichbarkeit und nicht besonderen Festigkeitseigenschaften und der Wettbewerb der preiswerter zu erzeugenden Sulfit-Holzcellulose veranlassten die Holzzellstofffabrikanten, in Verwendung anderer Chemikalien Erleichterung und Besserung zu suchen.

Das Sulfatverfahren.

Dahl-Danzig fand das billige Abfallprodukt, das im Handel vorkommende Rohsulfat als geeignet und Vorteile bei Herstellung von Holzzellstoff, später auch bei Erzeugung des Strohzellstoffes, bietend.

Seine neue Arbeitsmethode veranlasste einen vollständigen Umschwung in der Natronzellstofffabrikation.

Digitized by Google

Ehe auf das Rohsulfat des Handels, die wiedergewonnenen Schmelzen und die Sulfatlaugen selbst eingegangen wird, seien hier die sehr dankenswerten Auslassungen des Herrn Direktors W. Schacht-Coswig über das Sulfatverfahren wiedergegeben.

„Beim Sulfatverfahren werden in der Sodawiedergewinnung aus den Ablaugen der erzeugten Holz- und Strohzellstoffe die Salzverluste durch das billig käufliche, rohe Glaubersalz (schwefelsaures Natron) ersetzt. Will man dieses Alkalisalz mit grossem Vorteil für die Cellulosefabrikation anwenden, so ist erforderlich, dass die chemische Thätigkeit des Ofens das Sulfat vorwiegend in Sulfide neben der Carbonatbildung überführt. Eine vollkommene Ofenarbeit in der Richtung ist sehr schwierig, sie erfordert viele Erfahrungen und ständige Kontrolle im Betriebe.

Sehr gute Endprodukte als Schmelzen enthalten z. B.:

41,35 %	Na_2CO_3	39,76 %
6,00 „	Na_2SiO_3	7,02 „
4,65 „	Na_2O	6,20 „
30,25 „	Na_2S	28,75 „
1,35 „	Na_2SO_4	2,80 „
3,82 „	Unlösliches	5,01 „

Je mehr Sulfide die gewonnene Schmelzsoda enthält, um so sicherer, leichter und vorteilhafter geht die ganze Zellstofferzeugung von statten.

Diese Schwefelverbindungen wirken äusserst lösend auf die Inkrusten der Vegetabilien, während die Zelle selbst davon fast unberührt bleibt.

Der Gehalt an Sulfiden in der Schmelzsoda hängt ausser von dem Abtreiben der Langen in den Verdampfkörpern bis zur höchsten Dichte und der Leitung des Ofenprozesses namentlich auch von der Menge, Art und Zeit der Zugabe des Sulfates ab. Die Salzverluste in den heute betriebenen Fabriken sind ausserordentlich verschieden. Die Ursachen dieser mehr oder weniger bedeutenden Verluste in der Fabrikation sind sehr zahlreich, sie sind zurückzuführen auf:

1) Verbindungen und Zersetzungen des Natrons beim Kochen des Zellstoffes, hierhin gehören vorwiegend die Silicate, Aluminate und Albaminate der Vegetabilien.
2) Abblassen der Kocher, Entlauge- und Waschearbeit des aufgeschlossenen Stoffes.
3) Undichtheiten der Verdampfanlagen und Schäumen der aufzuarbeitenden dünnen Ablaugen.
4) Verflüchtigungen von Natriumverbindungen beim Calciniren und Schmelzen der Masse im Ofen.
5) Mechanisches Fortführen von Salzen infolge des Schornsteinzuges.
6) Verbindung von Natronsalzen mit den Ofenbestandteilen (Chamotten, Speicksteinen u. s. f.)
7) Direkter Verlust bei der Herstellung der Rohlösungen infolge Verspritzens derselben und unvollkommenem Auslaugen der regenerirten Salze.
8) Die Kaustizirarbeit, bei der, trotz vielfachen Aussüssens, mit dem Schlamm (Calciumsilicat und Calciumcarbonat) in Wasser lösliche und unlösliche Alkalisalze in beträchtlichen Mengen verloren gehen.

Diese Gesamtverluste schwanken zwischen 15 bis 30 % und darüber.

Somit hat man alles Interesse daran, die Alkaliverluste möglichst ganz durch das preiswerte Sulfat zu ersetzen.

Im allgemeinen sind die Sodaverluste bei der Strohzellstofffabrikation ganz bedeutend grösser als bei der Herstellung von Holzzellstoff, da das Stroh immer viel Silicate enthält. Diese geben dem Zellstoff, durch das Kochen in Na_2SiO_3 überführt, recht schmierige Beschaffenheit, erschweren das Entlaugen und Waschen des Stoffes und bedingen dadurch dünne Ablaugen.

Das Endprodukt der Strohstoff-Ablaugen hat daher auch beträchtliche Mengen kieselsauren Natrons Na_2SiO_3, das zwar beim Kaustiziren durch den Aetzkalk fast ganz zersetzt wird, aber dem rückständigen Kalkschlamm (Calciumsilicat und Calciumcarbonat) grosses Volumen und gelatinöse Beschaffenheit verleiht, wodurch die Natronverluste ganz erklecklich hoch werden können.

In den Holzzellstofffabriken findet man Sulfatzusätze von 10—25 %, auf die Menge wiedergewonnener Schmelzsoda bezogen, dabei mag noch erwähnt sein, dass Schmelzen dieser Fabriken 2—5 % Na_2SiO_3 enthalten.

Die Strohstofffabriken setzen Sulfatmengen von 20—40 % zu und die Silicate des Schmelzes bewegen sich zwischen 6—30 %.

So verschieden das Eindicken der Ablaugen, die Sulfatzusätze und der Verlauf des Ofenprozesses in den Fabriken ist, ebenso verschieden gestaltet sich auch die Sulfidbildung beim Sulfatverfahren. Man findet in Fabriken Schmelzprodukte, welche nur wenige Prozente Schwefelnatrium (Na_2S) enthalten, und es gibt Werke, die ständig 30—40 % u. darüber an Schwefelnatrium in ihrer Schmelze aufweisen. Die zuletzt genannten günstigen Ergebnisse sind nur zu erreichen, wenn die Laugen in Pechform mit höchster Dichte von 1,5—1,7 specifischen Gewicht, das entspricht 40 bis 50 % Salzgehalt absolut (Sodaschmelze) und einem Heizwert von rund 2200—2600 Wärmeeinheiten, in die Schmelzwanne kommen, und wenn die Oxydationsarbeit des Ofens nur in dem Maasse vor sich geht, als es eine Verbrennung der Extractive des Rohstoffes in der Ofenmasse

Digitized by Google

gerade erforderlich macht. Ein besonders konstruirter Ofen, der ohne jeden Einfluss des natürlichen Kaminzuges schafft, ergibt hier einen sehr hohen Grad vollkommenster Arbeit. Diesen Arbeitsmodus übe ich seit langer Zeit mit gutem Erfolge.

Die Sulfiderzeugung hat ausser den bereits erwähnten grossen Vorteilen der Zellstofffabrikation noch viele andere Vorzüge. Die Sulfide erleichtern die Ofenarbeit. Sie schmelzen bei einer Temperatur, die wesentlich unter dem Sodaschmelzpunkte liegt. (Natriumsulfat schmilzt bei 899° C., Natriumcarbonat aber bei 1089° C.) Das Schwefelnatrium greift das Futter des Ofens viel weniger an, als es die Carbonate (Na_2CO_3) thun. Man erhält infolgedessen ein Schmelzprodukt mit weniger unlöslichen Rückständen und viel geringeren Mengen löslicher Silicate und Aluminate. Die Löslichkeit solcher Schmelzsoda in Wasser geht leicht vor sich. Die Kaustizirung erfordert nur wenig Kalk, da mit Zunahme der Sulfide die Carbonate, Silicate und Aluminate erfahrungsgemäss in dem wiedergewonnenen Produkt abnehmen. Mit dieser Abnahme und der Verminderung der erforderlichen Aetzkalkmengen schwindet das Volumen des Kaustizirschlammes und damit nehmen auch die Verluste an wertvollen Natronsalzen ganz erheblich ab. Schliesslich gewährleistet solcher Kaustizir-Rückstand, welcher arm an Kalkhydrosilikaten ist, in der Frischlaugenkocherei einen ungestörten Betrieb, da erfahrungsgemäss solcher Kalkschlamm weder quillt noch verkittet, d. h. nicht fest wird.

Der Zusatz des Sulfat erfolgt am besten im Ofen; bei chargenweiser Arbeit und dicker Lauge am zweckmässigsten möglichst frühzeitig. Konstruction des Ofens und Handhabung der Ofenarbeit können aber auch die spätere Zugabe als zweckmässig bedingen.

Die Sulfatarbeit ohne Raffiniren, d. h. ohne Schmelzen der Massen ist zwecklos, da dann eine sachgemässe chemische Nutzbarmachung des schwefelsauren Natrons in grösseren Mengen nicht möglich ist. Schwefelsaures Natron selber geht als Ballast durch die Kocher, es unterstützt die Aufschliessung der Vegetabilien in keiner Weise.

Das Schmelzen geschieht bis heute am besten im bekannten Flammofen, der jetzt vielerwärts mit Pressluft (Gebläse) betrieben wird, oder im Rund- resp. Turmofen, der meistens auch mit Gebläse arbeitet. Während der Flammofen in neuester Zeit die getrennte Trockenarbeit der Lauge erübrigt, so erfordert er jedoch dabei einen Periodenbetrieb. Der Turmofen dagegen beansprucht trockenes Ofengut, ermöglicht aber einen kontinuirlichen Betrieb. Die Bauart der Oefen beeinflusst die rationelle Ofenarbeit ganz wesentlich. Chemisch und wirtschaftlich arbeiten die verschiedenen Oefen ganz verschieden. Jedenfalls lässt der noch am meisten verbreitete, sachgemäss ausgebaute horizontale Flammherd erwiesenermassen den höchsten Grad vollkommener Verbrennung zu. Jeder Ueberschuss an Luft ist im Ofenbetriebe zu vermeiden und dabei sind in den Abgangsgasen solcher Ofenarbeit ständig 17—20 Volumprozente Kohlensäure (CO_2) und Temperaturen mit weit über 1000° C. möglich, was wichtig ist für die rationelle Ofenarbeit und wodurch die Geruchsübelstände auf ein Minimum gebracht werden.

Das Raffiniren im Flamm- und Turmofen lässt sich ohne grossen Verschleiss an den Oefen erreichen. Diese Oefen ermöglichen einen grossen Dauerbetrieb mit periodisch geringen Reparaturkosten.

Neuerdings versucht man vielerseits, den Drehofen für die Sulfatarbeit heranzuziehen. Der rotirende Ofen ist im Jahre 1853 in England erfunden und später durch die englische chemische Grossindustrie ganz bedeutend vervollkommnet worden. Die Amerikaner haben den Drehofen mit manchen Abänderungen und Verbesserungen, wovon besonders die Anordnung der ununterbrochenen Arbeit hervorzuheben ist, zuerst in die Natronzellstofffabrikation mit bestem Erfolge eingeführt. Sie üben noch heute die reine Sodaarbeit damit und für die Gewinnung von Sodaasche gibt es jedenfalls nichts besseres als den Drehofen. Auch in Natroncellulosefabriken Englands und Russlands fand der Ofen für den gleichen Zweck Eingang.

Bei uns in Deutschland hat die frühere Maschinenfabrik Pallenberg-Mannheim vor Jahrzehnten mehrere Drehöfen für die Leblanc-Sodafabrikation gebaut.

Auch die Skandinavier versuchten als bedeutende Sulfatstoff-Erzeuger den Drehofen ihren Betrieben anzureihen. Ingenieur Störmer stellte Ende der 80er Jahre in Bamble den ersten Drehofen für periodisches Eindicken der Lauge auf. Die stark eingedickte Lauge wurde von Zeit zu Zeit aus dem rotirenden Ofen in einen besonderen Ofen abgelassen.

Im Laufe der Jahre brachte dann später Ingenieur Enderlein-Bamble den Drehofen durch verschiedene zweckmässige Abänderungen zur erfolgreichen und ununterbrochenen Trockenarbeit der Laugen. Enderlein kombinirte den Drehofen mit einem dahinterliegenden Schmelzherd und führte vor einigen Jahren noch den Wechseltrieb im Umlauf des Ofens ein. Direktor Kullgreen-Moss hat Umgestaltungen des Ofens vorgenommen, die geheim gehalten werden, welche aber den Enderlein'schen Aenderungen sehr ähnlich sein sollen.

Die Act.-Ges. Metallwerke Magdeburg-Neustadt hat Licenz, den Moss-Drehofen für Deutschland

Digitized by Google

zu bauen. Ingenieur Dorenfeldt-Wolfach hat in neuester Zeit mit aller Macht an der Verbesserung des Drehofens gearbeitet, um diesen für die Schmelzarbeit des Sulfatverfahrens geeignet zu machen. Dorenfeldts Neuerungen sind bekannt und durch Patente geschützt. Während beinahe alle bisherigen Oefen mit Gegenstrom arbeiteten, bringt Dorenfeldt das Gleichstromprincip zur Durchführung. Ob der bedeutende Wärmeaccumulator, welcher in den grossen Massen von Mauerwerk und in der stagnirenden Arbeit der sonst gebräuchlichen Flammöfen vorhanden ist, und welcher für die Schmelzarbeit von Laugenpech erforderlich erscheint, durch die Gleichstromarbeit im Drehofen Ersatz findet, bleibt abzuwarten.

Vom theoretischen und praktischen Standpunkt aus ist es beim Trocknen ja richtiger, im Gleichstrom zu arbeiten, einesteils wegen der Einfachheit der Konstruktion der Apparate, anderenteils wegen der wesentlich besseren Ausnutzung der aufgewandten Wärme und des hiermit zusammenhängenden vorteilhaftesten u. rentabelsten Betriebes. Im Gegenstrom dagegen wird unzweifelhaft das zu trocknende, brennende Material die höchste Erhitzung erfahren. Ich verweise hierbei auf die ausführlichen Arbeiten über die physikalischen Grundlagen und die technische Ausbildung moderner Trockenanlagen von den Herren Dr. Möller und Professor Pfeiffer-Berlin, welche sich auf praktische Erfolge im Grossbetriebe jeglicher Arbeitssysteme gründen.

Gelingt das Schmelzen der Masse bei der Gleichstromarbeit, so ist diese vorteilhafter als die Arbeit im Gegenstrom.

Während alle vorbesprochenen Drehöfen den Typ des alten Rotary mit seiner kurzen Baulänge und dem grossen Durchmesser beibehielten, so sind in den letzten Jahren auch noch andere rotirende Oefen an den Markt gekommen, die sich durch sehr grosse Länge und kleinen Durchmesser von der früheren Bauweise ganz wesentlich unterscheiden. Diese Drehöfen werden von der Brennöfen-Industrie-Gesellschaft Hamburg, von der Firma W. J. E. Koch-Hamburg, Th. Groke-Berlin u. a. m. ausgeführt. In der keramischen und Cementindustrie wussten sich diese Oefen bereits Eingang zu verschaffen und da arbeiten sie recht zufriedenstellend.

Der Drehofen stellt für die Sulfatarbeit überhaupt grosse Vorteile in Aussicht:

1) bewirkt die fortgesetzte mechanische Thätigkeit, das Drehen des Ofens, eine ganz gleichförmige Erhitzung der Ofenmassen; zu späte Ueberhitzung einzelner Teile kann nicht stattfinden und die Salzverluste durch Verdampfung müssen kleiner werden;
2) wird eine ununterbrochene Beschickung des Ofens mit allen den erforderlichen Materialien möglich. Die ganzen Ofenmassen werden gut gemischt und versprechen ein recht gleichmässiges, sulfidreiches Erzeugnis;
3) muss der Drehofen viel leistungsfähiger sein, als der horizontale Flammofen und vertikale Füllofen;
4) kann die continuirliche Calcinir- und Schmelzarbeit eine äusserst regelmässige Verbrennung höchster Vollkommenheit gewährleisten, und dementsprechend wird die Verbreitung übler Gerüche nicht gross sein.

Ob diese einleuchtenden Vorteile den Fabriken schon in Bälde zu gute kommen, muss ebenfalls abgewartet werden.

In Frage steht die erforderliche Schmelzwärme des Drehofens und ferner droht die Gefahr, dass beim Schmelzen der Masse die Wende- und Reibethätigkeit für einen Teil des Ofenfutters sehr schnell verhängnisvoll wird, da hierbei sich die Silicate und Thonerden etc. der Ofen-Innenmauerung gut und schnell in den flüssigen Natronsalzen lösen werden. Was diese Bindung des Natrons bedeutet, darauf habe ich einerseits schon aufmerksam gemacht, anderseits bleibt noch zu erwähnen, dass schneller Verschleiss des Ofenfutters das Reparaturconto nicht unbeträchtlich erhöhen wird.

Gelingt es, ein geeignetes Ofenmaterial von grosser Haltbarkeit für den Raffinirungsprozess der Laugensalze zu finden, so blühen dem Drehofen besonders grosse Chancen für die Einführung in unserer Industrie. Ferner wird in dem Falle auch der Converter lebhaftes Interesse für uns gewinnen. Bezüglich der Wahl eines guten Ofenfutters für unsere Zwecke verweise ich noch auf die Arbeit des Herrn Professor Dr. W. Hempel-Dresden in der „Chemischen Industrie“ Jahrgang 1896 No. 9.

Das Sulfatverfahren hat, wie schon erwähnt, dem Natronverfahren gegenüber grosse fabrikatorische Vorteile, von denen hohe Zellstoffausbeute, fester Stoff, höchste Weisse und schnellste Erzeugungsart besonders zu betonen sind. Die Sulfatarbeit hat aber auch Mängel, von denen nachstehend einige hervorgehoben werden sollen.

Die Salzzugabe in die Ablaugen oder in die Oefen erschwert das Verbrennen der organischen Stoffe der Ofenmasse. Häufig wird zum Ausgleich hierfür und gleichzeitig zum Auflockern des Ofengutes, sowie zur Förderung der chemischen Arbeit des Ofens das verschiedenste Brennmaterial zugesetzt, so Holzspäne (Schälspäne), Sägespäne, Kohlen, Koks, Torf, Theer u. s. f. Alle diese Zugaben haben Vorteile, aber auch Nachteile. Meinen Erfahrungen nach kann man nur beim Zusatze von Koks etwas profitiren.

Die schlimmste Seite des Sulfatverfahrens ist die damit verbundene Geruchsbelästigung der

Digitized by Google

Nachbarschaft der Fabriken. Die riechenden Körper entstehen vorwiegend beim Abdampfen der Laugen in den Verdampfkörpern und beim Ausbrennen der Masse im Ofen. Die Gerüche entstammen fast ausschliesslich organischen Schwefelverbindungen, deren Zusammensetzung und Constitution noch nicht festgestellt ist.

Es sind flüchtige organische Basen, die geringe Mengen Mercaptane und in der Hauptsache Körper aufweisen, welche sich analog den Mercaptanen verhalten. Diese organischen schwefelhaltigen Körper riechen sehr unangenehm und machen dem Zellstoff-Fabrikanten das Leben schwer. Das Mercaptan hat von allen bekannten Riechstoffen die höchste spezifische Intensität des Geruches. Nach Fischer und Penzoldt genügen zur sicheren Erkennung des Mercaptans der 460 000 000 Teil eines Milligramm und zwar für den Riechnerv des normalen Menschen.

So intensiv und unangenehm die Mercaptane und diese mercaptanähnlichen Körper nun auch riechen, so lassen sich die üblen Gerüche dieser organischen Basen doch leicht und schnell durch eine kräftige Oxydation beseitigen. Am wirksamsten sind hierin, meinen Versuchen nach, die Persulfate (Kalium-Natrium- und Ammoniumpersulfat), und wären diese energischen Oxydationskörper billig zu haben, so wäre jede Schwierigkeit in der Geruchsbeseitigung augenblicklich behoben. Ein ganz geringer Zusatz von KSO_4 oder $NaSO_4$ in die Ablauge resp. in die Destillate derselben genügt, um die Regenerirungsarbeit der Salze ohne jeden Geruch zu vollbringen.

Zukünftig in Betracht kommt als Oxydationsmittel an der Stelle im Grossbetrieb eine „Luftsäure", welche bekanntlich 50 % Sauerstoff enthält und pro cbm für 1,2 Pfennig einst herzustellen sein soll. So lange uns aber diese Mittel oder andere billige und kräftige Oxydationskörper in der Salzwiedergewinnung fehlen, ist die Geruchsverminderung resp. Beseitigung noch schwierig, umständlich und kostspielig.

Heute gelingt es nur, mit völliger Unschädlichmachung der Condensate der Verdampfanlagen, mit vollkommenster Verbrennungsarbeit der Oefen und bei schärfster Ueberwachung dieser Bedingungen den Uebelstand so zu mildern, dass von einer Belästigung nicht mehr die Rede sein kann. Absorbirt und oxydirt man aber die Ofenabgase vollkommenster Verbrennung, und beseitigt man schliesslich noch die flüchtigen Salze des Kamines, so ist der Geruchsübelstand damit so gut als ganz beseitigt zu betrachten."

Das Rohsulfat oder Glaubersalz des Handels.

In der Zellstofffabrikation verwendet man das rohe Sulfat, dessen Hauptbestandteil Natriumsulfat = Na_2SO_4 ist.

Dieses Rohsulfat soll hellgelb bis weiss, möglichst poros und feinpulverig sein, vorhandene Knollen müssen sich leicht mit der Schaufel zerschlagen lassen.

Grössere Mengen (über 1 %) Schwefelsäure, Kochsalz und sauerreagirende Eisen- und Thonerdesalze hat der Zellstofffabrikant nicht gern.

Lunge bezeichnet als Grenze der Brauchbarkeit von Sulfat einen Gehalt von 1 % Na Cl. und 1½ % freier Schwefelsäure (als SO_3 berechnet), doch dürfen beide nicht gleichzeitig in solchen Mengen vorhanden sein.

Der Gehalt des Rohsulfats schwankt, es kommen Salze im Handel vor mit:

93—99 % Na_2SO_4
0,6—2,5 „ SO_3
0,2—1,2 „ $CaSO_4$
0,1—2,6 „ Na Cl.
0,2—4,5 „ Wasser
0,1—0,5 „ in Säuren Unlösliches.

Das Rohsulfat enthält ausserdem meist kleine Mengen der Sulfate des Eisens, des Aluminiums und des Magnesiums.

Untersuchung des Rohsulfates.

Zur Prüfung des Sulfates nimmt man von verschiedenen Stellen der Sendung Schaufelproben in eine Kiste, mischt gut durch und mahlt davon einen entsprechenden Teil durch eine Kaffeemühle.

In diesem Muster bestimmt man nach Lunge:

1) Freie Säure. Man löst 20 g des Sulfates zu 250 ccm, pipettirt 50 ccm heraus, setzt Lackmustinktur oder Methylorange hinzu und titrirt mit Normalnatron. Jeder ccm der Lauge entspricht 1 % SO_3, also auch H Cl, sowie $NaHSO_4$ und sauer reagirende Eisen und Thonerdesalze. Wenn man bei grösseren Mengen genannter Salze deren Einfluss auf diese Bestimmung vermeiden will, so setzt man ohne Anwendung eines Indikators Normalnatron zu, bis die ersten Flocken eines bleibenden Niederschlages erscheinen. Sie zeigen die Sättigung der freien Säure und des Bisulfates an.

2) Natriumchlorid. Von der für 1 angefertigten Lösung neutralisirt man 50 ccm mit Normalnatronlauge, versetzt

Digitized by Google

mit wenig Kaliumchromotlösung und titrirt mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung. Jeder ccm dieser Lösung (nach Abzug von 0,2 ccm im Ganzen) entspricht 0,146% NaCl.

3) Eisen. Man löst 10 g Sulfat im Wasser, reduzirt die Eisensalze durch etwas Schwefelsäure und Zink zu Oxydul und titrirt mit Chomäleon.

4) Unlösliches in Wasser wird wie gewöhnlich bestimmt. (Lösen, gut Durchschütteln, Filtriren, Auswaschen des Filters, Trocknen und Wägen.)

5) Kalk. Man löst 10 g in Wasser, wenn nötig mit Zusatz von etwas Salzsäure, setzt Salmiak und Ammoniak hinzu, fällt mit Ammoniumoxalat, glüht und wägt als CaO; etwaiges Fe_2O_3 ist in Abzug zu bringen.

6) Magnesia wird aus dem Filtrat der Kalkbestimmung durch Ammonphosphat gefällt, einige Stunden stehen gelassen, filtrirt mit schwacher Ammoniakflüssigkeit, gewaschen, getrocknet, geglüht und als Magnesiumpyrophosphat gewogen. 1 Teil = 0,36036 MgO.

7) Thonerde. Man fällt die Lösung mit Ammoniak, filtrirt, glüht und wägt. Zieht man das gefundene Eisenoxyd vom gefundenen Gewicht ab, so ist der Rest = Al_2O_3.

8) Natriumsulfat. Man löse 1 g Sulfat, fälle noch 5 g Kalk (zusammen mit Thonerde und Eisen), filtrire, dampfe das Filtrat mit wenigen Tropfen reiner Schwefelsäure zur Trockene ein, glühe nach Zusatz eines Stückchens Ammoncarbonat und wäge. Von dem gefundenen Gewicht ziehe man ad 2 als Natriumsulfat berechnet (1 NaCl = 1,2136 $NaSO_4$), ad 6 als $MgSO_4$ berechnet (1 MgO = 3 $MgSO_4$) ab. Der Rest entspricht dem in 1 g Sulfat wirklich vorhandenen Na_2SO_4.

9) Feuchtigkeitsbestimmung. 5 bis 10 g des Sulfates werden bei 70—75° im Trockenschrank 4 Stunden lang erhitzt und gewogen.

Von diesem Rohsulfat wird beim Kaustiziren der Kochlaugen oder beim Eindicken der Ablaugen oder besser beim Schmelzen im Sodaofen, oder auf die Operationen verteilt, zugethan und so der Verlust an Natronsalzen ersetzt.

Selbstgewonnene Schmelze (Sulfat-Verfahren).

Ausser Rohsulfat benutzt der Sulfatzellstofffabrikant besonders die in den Oefen selbstgewonnene Schmelze aus den Kocher- etc. Ablaugen.

Herr Direktor Schacht stellt in dankenswerter Weise einige für die Fabrikation wichtige Tabellen über diese Ablaugen der Strohzellstofffabrikation zur Verfügung und ist zu bemerken, dass nach Untersuchungen des Herrn Direktor Dr. M. Müller, Alt-Damm die Sulfat-Holzzellstoffablaugen nur geringe Schwankungen gegen diese auf umstehenden Seiten 100 und 101 abgedruckten Tabellen VIII und IX ergeben.

Der Sulfatholzzellstoff-Fabrikant wird sich leicht durch eigene Ermittelungen feststellen können, in wieweit seine Ablaugen von den vorstehenden abweichen.

Untersuchung der Schmelzsoda.*)

Eine grosse Durchschnittsprobe Schmelze, welche zu verschiedenen Zeiten einer Ofencharge oder mehrmals von dem kontinuirlich arbeitenden Ofen entnommen und in trockenem Gefäss unter Luftabschluss aufbewahrt ist, wird fein gemahlen, oder im Mörser zerstossen und sorgsam gemischt.

Diesem Muster werden 50 g entnommen und in 480 ccm destillirtem Wasser von 45°, welches vorher durch längeres Kochen von CO_2 und O befreit und in einer verkorkten Flasche erkeltet war, gelöst. Die 500 ccm Flüssigkeit schüttelt man sofort gut durch und wiederholt dies in etwa 2 Stunden nochmals. (Wenn viele solcher Proben regelmässig zu machen sind, wird am besten eine Schüttelmaschine angewendet.)

1) Unlösliches. Das gründlich durchgeschüttelte und vorher nochmals aufgeschüttelte trübe Gemisch wird filtrirt und

Forts. S. 102.

*) Diese Untersuchungsmethode kann man auch für frische Handelssoda anwenden, man löst einfach 50 g derselben in warmem Wasser. Die Untersuchung auf Kohle und Kieselsäure bleibt dann fort.

Digitized by Google

VIII. Tabelle. Einfluss der Temperaturen von 15° C. bis 65° C auf die Dichte der Strohzellstoff-Ablaugen nach Schacht.

° C.	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°
° Bé.	1	0,8	0,5	0,3	—	—	—	—	—	—	—
„	2	1,8	1,5	1,3	1,0	0,8	0,6	0,3	—	—	—
„	3	2,8	2,5	2,3	2,0	1,8	1,6	1,3	1,0	0,8	0,6
„	4	3,8	3,5	3,3	3,0	2,8	2,6	2,3	2,0	1,8	1,6
„	5	4,8	4,5	4,3	4,0	3,8	3,6	3,3	3,0	2,8	2,6
„	6	5,8	5,5	5,3	5,0	4,8	4,6	4,3	4,0	3,8	3,6
„	7	6,8	6,5	6,3	6,0	5,8	5,6	5,3	5,0	4,8	4,6
„	8	7,8	7,5	7,3	7,0	6,8	6,6	6,3	6,0	5,8	5,6
„	9	8,8	8,5	8,3	8,0	7,8	7,5	7,3	7,0	6,8	6,5
„	10	9,8	9,5	9,3	9,0	8,8	8,5	8,3	8,0	7,8	7,5
„	11	10,8	10,5	10,3	10,0	9,8	9,5	9,3	9,0	8,8	8,5
„	12	11,8	11,5	11,3	11,0	10,8	10,5	10,3	10,0	9,8	9,5
„	13	12,8	12,5	12,3	12,0	11,8	11,5	11,3	11,0	10,8	10,5
„	14	13,8	13,5	13,3	13,0	12,8	12,5	12,3	12,0	11,8	11,5
„	15	14,8	14,5	14,3	14,0	13,8	13,5	13,3	13,0	12,8	12,5
„	16	15,8	15,5	15,3	15,0	14,8	14,5	14,3	14,0	13,8	13,5
„	17	16,7	16,5	16,2	16,0	15,7	15,4	15,2	15,0	14,7	14,4
„	18	17,7	17,5	17,2	17,0	16,7	16,4	16,2	16,0	15,7	15,4
„	19	18,7	18,5	18,2	18,0	17,7	17,4	17,2	17,0	16,7	16,4
„	20	19,7	19,5	19,2	19,0	18,7	18,4	18,2	18,0	17,7	17,4
„	21	20,7	20,5	20,2	20,0	19,7	19,4	19,2	19,0	18,7	18,4
„	22	21,7	21,5	21,2	21,0	20,7	20,4	20,2	20,0	19,7	19,4
„	23	22,7	22,5	22,2	22,0	21,7	21,4	21,2	21,0	20,7	20,4
„	24	23,7	23,5	23,2	23,0	22,7	22,4	22,2	22,0	21,7	21,4
„	25	24,7	24,5	24,2	23,9	23,7	23,4	23,1	22,8	22,6	22,3
„	26	25,7	25,5	25,2	24,9	24,7	24,4	24,1	23,8	23,6	23,3
„	27	26,7	26,5	26,2	25,9	25,7	25,4	25,1	24,8	24,6	24,3
„	28	27,7	27,5	27,2	26,9	26,7	26,4	26,1	25,8	25,6	25,3
„	29	28,7	28,5	28,2	27,9	27,7	27,4	27,1	26,8	26,6	26,3
„	30	29,7	29,5	29,2	28,9	28,7	28,4	28,1	27,8	27,6	27,3
„	31	30,7	30,5	30,2	29,9	29,7	29,4	29,1	28,8	28,6	28,3
„	32	31,7	31,5	31,2	30,9	30,7	30,4	30,1	29,8	29,6	29,3
„	33	32,7	32,4	32,2	31,9	31,6	31,3	31,0	30,8	30,5	30,2
„	34	33,7	33,4	33,2	32,9	32,6	32,3	32,0	31,8	31,5	31,2
„	35	34,7	34,4	34,2	33,9	33,6	33,3	33,0	32,8	32,5	32,2
„	36	35,7	35,4	35,2	34,9	34,6	34,3	34,0	33,8	33,5	33,2
„	37	36,7	36,4	36,2	35,9	35,6	35,3	35,0	34,8	34,5	34,2
„	38	37,7	37,4	37,2	36,9	36,6	36,3	36,0	35,8	35,5	35,2
„	39	38,7	38,4	38,2	37,9	37,6	37,3	37,0	36,8	36,5	36,2
„	40	39,7	39,4	39,2	38,9	38,6	38,3	38,0	37,8	37,5	37,2

Digitized by Google

IX. Tabelle. Strohzellstoff-Ablaugen.*) (Sulfat-Verfahren.) Gehalt an Wasser, Trockensubstanz und Schmelze nach dem spezifischen Gewicht und Beaumé° bei 15° C. nach Schacht.

Spezif. Gewicht	° Bé.	Gewichtsprozente			Spezif. Gewicht	° Be.	Gewichtsprozente		
		Wasser	Trocken-substanz	Schmelze			Wasser	Trocken-substanz	Schmelze
1,007	1	96,8	3,2	1,60	1.171	21	72,0	28,0	14,00
1,014	2	96,0	4,0	2.00	1.180	22	70,5	29,5	14,75
1,022	3	95,1	4,9	2,45	1.190	23	69,0	31,0	15,50
1,029	4	94,1	5,9	2,95	1.200	24	67,5	32,5	16,25
1,036	5	93,0	7,0	3 50	1,210	25	66,0	34,0	17,00
1,045	6	91,8	8,2	4.10	1,220	26	64 4	35,6	17.80
1,052	7	90,6	9,4	4,70	1,231	27	62,8	37,2	18,60
1,060	8	89,4	10,6	5,30	1,241	28	61,2	38,8	19,40
1,067	9	88,2	11,8	5,90	1 252	29	59,6	40,4	20,20
1,075	10	87,0	13,0	6 50	1,263	30	58,0	42,0	21,00
1,083	11	85,7	14.3	7,15	1.274	31	56 4	43,6	21,80
1,091	12	84,4	15.6	7.80	1.285	32	54,8	45,2	22,60
1,100	13	83,1	16,9	8,45	1 297	33	53,2	46 8	23,40
1,108	14	81,8	18,2	9,10	1 308	34	51.6	48,4	24,20
1,116	15	80,5	19,5	9.75	1.320	35	50.0	50,0	25,00
1,125	16	79,1	20,9	10,45	1.332	36	48,3	51,7	25.85
1.134	17	77,7	22,3	11,15	1,345	37	46,6	53,4	26,70
1,142	18	76,3	23.7	11.85	1.357	38	44,8	55.2	27,60
1,152	19	74,9	25,1	12,55	1,370	39	42.9	57,1	28,55
1,162	20	73,5	26.5	13,25	1,383	40	41,0	59,0	29,50

Die Trockensubstanz enthält organische Substanzen, chemisch gebundenes Wasser und die Salze. Die Schmelze enthält bei hoher Ofentemperatur nur die geschmolzenen Salze, selten auch geringe Mengen Kohle.

Will man aus vorstehender Tabelle IX erfahren, wie viel g organische Stoffe und Salze in den Ablaugen enthalten sind, so findet man das durch eine einfache Umrechnung:

1 l Ablauge bei 15° C. von 10° Be. wiegt 1075 g,

sie enthält $\frac{1075 \cdot 13}{100} = 139{,}75$ g Trockensubstanz,

$\frac{1075 \cdot 6{,}5}{100} = 69{,}875$ g Schmelze,

1 l Ablauge bei 15° C. von 30° Be. wiegt 1263 g,

sie enthält $\frac{1263 \cdot 42}{100} = 530{,}46$ g Trockensubstanz,

$\frac{1263 \cdot 21}{100} = 265{,}23$ g Schmelze,

So kann man mit Hilfe der Tabelle jede Strohzellstoff-Ablauge auf ihren ungefähren Gehalt an Trockensubstanz und Schmelze im voraus berechnen.

In der Tabelle ist 0,5 der Trockensubstanz als Schmelze angenommen; letztere kann aber bis zu 0,7 der Trockensubstanz steigen; es muss dies in jedem Betriebe empirisch bestimmt werden.

*) Die Tabelle enthält Durchschnittswerte, die nach einer grossen Anzahl Bestimmungen im Grossbetriebe ausgeführt werden. Die Zusammensetzung der frischen Kochlaugen und das Wachstum des Strohes bedingen natürlich Schwankungen in diesen Werten der Ablaugen.

Digitized by Google

der Rest auf dem Filter mit kaltem Wasser gut ausgewaschen Den verbleibenden Rückstand wägt man zunächst auf getrocknetem Filter. Darauf gibt man das Filter mit Inhalt in einen gewogenen Tiegel, verascht es, glüht und wägt. Das erste Gewicht, abzüglich des Filtergewichtes, ergibt das Unlösliche, die Differenz beider Wägungen gibt die Menge der event. noch vorhandenen Kohlen-Beimengungen in 50 g Schmelze an. Bei gut durchgeglühter Schmelze kann das Glühen des Filterrückstandes und die Bestimmung der Kohle wegfallen.

Das Filtrat und die Waschwässer der 50 g Substanz werden durch Zusatz von destillirtem Wasser auf 1 l gebracht

Im Fabrikbetriebe genügt es, ein kleineres Quantum Schmelze, etwa 5 g, auf den Gehalt an Unlöslichem für sich zu untersuchen.

Statt des Filtrates nimmt man dann eine nicht filtrirte, gut durchgeschüttelte Lösung von 50 g Schmelze, bringt dieselbe genau auf 1 l und verfährt damit nach Lunge ebenfalls wie folgt:

2) Kohlensaures Natron oder Natriumcarbonat = Na_2CO_3. Man nimmt von dem Liter Flüssigkeit 20 ccm mit der Pipette ab, so dass man 1 g der Substanz in Lösung darin hat. Durch kaltes Titriren mit Normalsalzsäure und Methylorange erfährt man den Gehalt des gesamten Alkali als Na_2CO_3, wenn man die gefundenen ccm Normalsäure mit 0,053 multiplizirt. Da aber hierbei auch Aetznatron, kieselsaures Natron und Schwefelnatrium mit bestimmt werden, müssen die ad 3, 4 und 5 gefundenen Gehalte, in Na_2CO_3 umgerechnet, von dem hier gefundenen Na_2CO_3-Gehalt abgezogen werden.

3) Aetznatron = NaOH wird bestimmt, indem man 40 ccm der Lösung in einem 100 ccm-Kolben zum Kochen erhitzt, dann mit überschüssigem Chlorbarium versetzt (hierzu werden 10 ccm einer 10prozentigen Lösung von $BaCl_2.2aq$ stets mehr als genügen), kochendes Wasser bis zur Marke zugefügt, umgeschüttelt und verkorkt. Nach einigen Minuten ist der Niederschlag klar abgesetzt; man pipettirt 50 ccm der obenstehenden klaren Flüssigkeit (enthaltend 1 g der Substanz in Lösung) ohne Filtriren heraus, lässt abkühlen und titrit mit Methylorange und Normalsalzsäure. Jedes ccm der Säure zeigt 0,040 g NaOH in 1 g der wirklich gelösten Schmelze (oder Soda). Da hierbei auch das Schwefelnatrium als Aetznatron mit bestimmt wird, so muss das ad 5 gefundene Schwefelnatrium, in NaOH umgerechnet, von dem hier gefundenen Betrage 3 abgezogen werden. 1 Gewichtsteil NaOH entspricht 1,325 Gewichtsteilen Na_2CO_3.

4) Kieselsaures Natron = Na_2SiO_3 20 ccm der Flüssigkeit (1 g Substanz) werden im Becherglase nach und nach mit reiner Salzsäure versetzt, darauf in der Wärme stehen gelassen, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet, dann in eine Porzellanschale umgespült und auf dem Wasserbade eingedampft, darauf im Luftbad etwa 10–20 Minuten auf 110 bis 120° C. erhitzt, darauf mit Salzsäure durchfeuchtet und endlich mit kochendem Wasser aufgenommen. Das ungelöst Bleibende ist Kieselsäure.*) Dieselbe wird auf dem Filter gesammelt, gut ausgewaschen, im Platintigel feucht verbrannt, endlich geglüht und als SiO_2 gewogen.

1 Gewichtsteil SiO_2 entspricht 2,033 Gewichtsteilen Na_2SiO_3

oder 1,767 Gewichtsteilen Na_2CO_3.

5) Schwefelnatrium = Na_2S. In 100 ccm der Flüssigkeit (5 g Substanz) wird das Schwefelnatrium durch Titriren mit ammoniakalischer Silberlösung,**) welche pro ccm 0,005 Na_2S anzeigt, bestimmt. Man erhitzt die Lösung zum Sieden, setzt Ammoniak zu und tröpfelt die Silberlösung aus einer in 1/10 ccm ge-

*) In diesem Filtrat mit Waschwässern bestimmt man das Sulfat Na_2SO_4, (siehe Bestimmung 7).

**) 13,345 g Feinsilber in reiner Salpetersäure gelöst, werden mit 250 ccm Ammoniakflüssigkeit versetzt und auf 1 l verdünnt. Jedes ccm hiervon zeigt 0,005 Na_2S an.

Digitized by Google

teilten Bürette zu, so lange, bis kein neuer schwarzer Niederschlag von Ag_2S mehr entsteht. Um dies genauer beobachten zu können, filtrirt man gegen das Ende der Operation und titrirt das Filtrat weiter; dies wird nach Bedarf öfters wiederholt. Jeder ccm der Silberlösung zeigt auf 1 g Substanz $\frac{0{,}005}{5} = 0{,}001$ g Na_2S an.

1 Gewichtsteil Na_2S entspricht 1,028 Gewichtsteilen NaOH und 1,359 Gewichtsteilen Na_2CO_3.

6) Schwefligsaures Natron = Na_2SO_3. Man säuert 100 ccm Flüssigkeit (= 5 g Substanz) mit Essigsäure an, setzt Stärkelösung zu und titrirt mit Einzehntel-Jodlösung*) bis Blau. Jeder ccm Jodlösung zeigt $\frac{0{,}0063}{5}$ oder 0,00126 g in 1 g der Substanz. Hiervon muss man allerdings den Betrag von 5) abziehen.

1 Gewichtsteil Na_2S entspricht 1,615 Na_2SO_3.

7) Schwefelsaures Natron = Na_2SO_4. Das Filtrat des SiO_2 (Bestimmung 4) (= 1 g Substanz) säuert man mit Salzsäure an, bringt die Flüssigkeit zum Kochen, versetzt mit Chlorbarium, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser, verbrennt den feuchten Filter im Platintiegel und glüht den Niederschlag von $BaSO_4$. Jeder Gewichtsteil $BaSO_4$ entspricht 0,6091 Gewichtsteilen Na_2SO_4.

Zur vollständigen Analyse einer Sulfatschmelze würden noch folgende Bestimmungen kommen:

8) Chlornatrium = NaCl. Man neutralisirt 20 ccm der Flüssigkeit (= 1 g Substanz) mit genau soviel ccm Normal-Salpetersäure, als man für Untersuchung 2 Normalsalzsäure gebraucht hat; dann versetzt man mit reinem gelbem Kaliumchromat K_2CrO_4 und titrirt mit Zehntel-Silberlösung. Jedes ccm der letzteren zeigt 0,00585 NaCl.

9) Eisen = Fe. Man neutralisirt 100 ccm der Lösung (= 5 g Substanz) mit eisenfreier Schwefelsäure, reduzirt durch eisenfreies Zink und titrirt mit Zwanzigstel-Chamäleonlösung, wovon jedes ccm auf 1 g Substanz $\frac{0{,}0028}{5} = 0{,}00056$ g Eisen anzeigt.

10) Kalk, als CaO (nach S. 99 ad 5).

11) Magnesia MgO (S. 99 ad 6).

12) Thonerde Al_2O_3 (S. 99 ad 7).

13) Feuchtigkeit (S. 99 ad 9).*)

Für Analysen der Sulfatschmelzen im laufenden Betriebe genügt es, die vorstehenden Untersuchungen 1 bis 7, jedoch excl. 6 durchzuführen.

Beispiel der Analyse einer Sulfatschmelze nach 1 bis 7.

In einem Gramm Substanz seien gefunden:

1) Unlösliches: trocken = 39,5 mg, geglüht 38,30 mg; also 1,30 mg Kohle.

2) Gesamtalkali: 896,30 mg als Na_2CO_3 berechnet.

3) Aetznatron: 60 mg NaOH, entsprechend 79,55 mg Na_2CO_3.

4) Kieselsaures Natron: 60 mg Na_2SiO_3, entsprechend 52,15 mg Na_2CO_3.

5) Schwefelnatrium: 302,50 mg Na_2S, entsprechend 411,10 mg Na_2CO_3.

6) Schwefligsaures Natron: 569,05 mg Na_2SO_3 weniger der 488,54 mg mit bestimmten 302,5 mg Na_2S, bleiben 80,51 mg Na_2SO_3.

7) Schwefelsaures Natron: 13,5 mg Na_2SO_4,

so ergibt sich folgende wirkliche Zusammensetzung der Schmelze:

1) Unlösliches = 3,95 %, davon 0,13 % Kohle,

2) Na_2CO_3 = 44,35 %; nämlich 98,63 — (7,955 + 5,215 + 41,11) %,

3) NaOH = 6,00 %,

4) Na_2SiO_3 6,00 %

*) In einen Literkolben fällt man eine ziemlich konzentrirte Jodkalium- (15—18 g) Lösung, wägt 12,7 g umsublimirtes Jod, schüttet dies in den Literkolben, verschliesst denselben, schüttelt bis zur vollständigen Lösung und verdünnt bis zur Marke, so hat man $^1/_{10}$-J.-Lösung.

*) Für Untersuchung der Handelssoda sind in analoger Weise die vorstehenden Untersuchungen 1, 2, 3 (4 nicht), 5, 6, 7, 8, 9 und 13 durchzuführen.

Digitized by Google

5) Na_2S 30,25 %
6) Na_2SO_3 8,05 „
7) Na_2SO_4 1,35 „

Es sei hier wiederholt daran erinnert, dass die in den Oefen gewonnene Schmelze recht verschiedenartige Zusammensetzung zeigen, da einerseits die Salzverluste schwanken und anderseits der Salzersatz, der Schwefelgehalt der Kohle und die Art der Ofenarbeit Einfluss auf die Zusammensetzung haben.

Dass es ferner einen Unterschied gibt, wenn man den Verlust, statt nur mit Sulfat, 1/2 mit Sulfat und 1/2 mit Soda deckt, ist selbstverständlich. Auch Bisulfat (ein Abfallprodukt der Salpetersäure-Fabrikation) findet vereinzelt Mitverarbeitung, und dieses ändert natürlich auch manches an dem Endprodukt der Ofenarbeit.

Die Schmelzen sind aber auch leicht, und in ihrer Zusammensetzung ungünstiger werdend, an der Luft veränderlich.

Nach Schacht ist die gewonnene Schmelze sehr hygroskopisch und zersetzt sich schnell an atmosphärischer Luft, wobei die wertvollen Sulfide verloren gehen.

Exakte Versuche, welche Schacht darüber anstellte, ergaben nachstehende Resultate:

4 Proben je 10 g Schmelzsoda von einund derselben gut gemischten Menge wurden abtarirt. Zwei Proben davon wurden in gut geschlossenen Pulvergläsern im Laboratorium aufbewahrt und die beiden andern 10 g-Proben im feuchten Keller auf offenem Uhrglas gelagert.

Nach 48 Stunden ergaben die Proben im Laboratorium noch Gewichtskonstanz. Die Kellerproben dagegen waren von 10 g

1) auf 24,655 g und
2) „ 26,500 „

im Gewichte gewachsen und hatten somit im Mittel an

15,58 g = 156 Gewichtsprozente

Feuchtigkeit aus der Atmosphäre aufgenommen.

Die 4 Proben wurden weiterhin je in Wasser gelöst, auf 200 ccm im Maasscylinder aufgefüllt und ergaben beim Titriren:

Probe	Phenol	Methyl	Jod
trocken	3,8	6,8	2,62
„	3,9	6,9	2,68
feucht	3,4	6,5	1,40
„	3,6	6,6	1,36

Die Untersuchungsergebnisse zeigen in auffälligster Weise, dass die nutzbringenden Schwefelalkaliverbindungen durch die Einwirkung von feuchter Luft auf die Schmelze verloren gegangen sind.

Ueber die qualitative Arbeit mit dem Dahl'schen Ofen in der Bauart, wie solcher vielfach verbreitet ist (diesen siehe später) verdankt Verfasser ebenfalls Herrn Direktor Schacht die Mitteilung folgender Versuche und Untersuchungen:

Dicklauge von 30° Bé. kam periodisch in die Eindampfwanne, wurde hier bis zur Trockne verdampft, dann aus dem Ofen gezogen, dabei mit Sulfat durchmischt und dann in den Schmelzheerd eingetragen, welcher vor dem Trockenheerd lag.

Die Beschickung vom Eindampfheerd und Schmelzofen erfolgte somit ständig chargenweise.

I. Versuch.

9.30 Vm. Trockenofen gezogen.
10.45 „ Schmelzheerd voll beschickt.
11.15 „ Beginn des Schmelzens der Salze.
11.30 „ 1 Schmelzsodaprobe genommen.
1.00 Nm. 2. „ „
2.30 „ 3. „ „
3.00 „ Schmelzofen leer.

Die Untersuchungen der Schmelzproben ergaben:

Proben	in 100 g Schmelzsoda g				Rest
	Na_2CO_3	NaOH	Na_2S	Na_2SO_4	
1	43.46	3.44	25.51	12.00	Unlösl.
2	41.87	6.72	22.31	11.39	Eisen.
3	38.69	7.36	24.02	11.08	Kalk.
4	41.34	5.28	24.49	11.66	Kochsalz. etc.

Von allen 3 Proben 1, 2 und 3 gleiche Teile gemischt und analysirt ergaben die Resultate Probe 4.

Digitized by Google

II. Versuch.

Das Sulfat wurde wieder beim Ziehen des Ofens zugesetzt.

9.[15] Vm. Trockenofen gezogen.
10.[30] „ Schmelzheerd gefüllt.
10.[45] „ läuft erste Schmelze.
11.[00] „ 1. Probe Schmelzsoda gezogen.
12.[00] „ 2. „ „ „
1.[00] Nm. 3. „ „ „
1.[25] „ Schmelzofen leer.

Die Analysen der Schmelzproben ergaben:

Proben	in 100 g Schmelzsoda g				Rest
	Na_2CO_3	Na OH	Na_2S	Na_2SO_4	
1	49.2	1.7	24.0	11.69	Unlösl.
2	47.7	3.5	26.9	5.78	Eisen.
3	46.1	3.2	20.2	13 21	Kalk.
4	47.1	3.1	23.4	9.86	Kochsalz etc.

(Textfortsetzung S. 106.)

X. Tabelle. Zusammensetzung von Schmelzen bei Benutzung des Sulfatverfahrens aus praktischen Betrieben.

No.	Alkaliverlust ersetzt durch	Mitgeteilt durch Herrn	100 g Schmelze enthalten in g: Na_2CO_3	Na OH	Na_2S	Na_2SiO_3	Na_2SO_3	Na_2SO_4	Unlösl.	Rest
	A. Strohzellstoffschmelzen.									
1	25–30 kg Sulfat auf 100 kg Schmelze	W. Schacht.	33,45	12,99	23,25	15,91	5,67	4,45	7,84	NaCl
2			25,05	14,29	22,00	24,60	5,98	4,81	6,40	Ca CO_3
3	Verlustersatz durch	„	45,23	13,20	9,25	16,40	5,23	3,41	7,90	Al_2O_3
4	½ Ammoniaksoda, ½ Sulfat		40,53	14,00	9.25	21,23	4,10	3,08	7,40	Fe_2O_3
5	Sulfat ca. 25 kg Sulfat	Dir. N.	61,00	16,00		10,25	—	6,50	—	—
	B. Holzzellstoffschmelzen.									
6	23,7 kg Sulfat auf 100 kg Schmelze	Dr. M. Müller	56,60	0.40	22,60	—	2,80	12,70	—	—**
7	11,0 „ „	„	71,40	0,50	11,60	—	1,40	9,80	—	—
8	Sulfat	Staatl. Lab. Malmö	60,27	—	19,54	3,55	—	10,47	2,47	—†
9	„	James Beveridge	67,24	—	14,45	4,78	—	4,87	6,78	—††
10	8 bis 10 kg Sulfat	W. Schacht	80,26	1.04	7,15	—	—	5,36	1,89	—
11	auf 100 kg Schmelze	„	74,20	1,60	9,50	—	—	6,58	3,65	—
12	20 bis 22 kg Sulfat	„	59,42	0.20	14,00	—	—	13,31	8,14	—
13	auf 100 kg Schmelze	„	62,07	2,20	17,75	—	—	8,04	5,10	—
14	„ „ „ „	„	68,37	—	13,75	—	—	11,40	1,60	—

* Während der Bearbeitung dieses Abschnittes musste Verfasser die Ansicht Anderer, dass nicht Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$, wie S. 81 von ihm angenommen, sondern schwefligsaures Natrium Na_2SO_3 die in den Schmelzen und Laugen auftretende Verbindung sei, als richtiger annehmen (auch S. 103 und 104 geschehen!).

** Fabrik (ad 6) setzt viel Sulfat zu, arbeitet also ungünstig, Fabrik (ad 7) arbeitet normal.

† Die Fabrik, deren Schmelze untersucht wurde, arbeitete m. W. mit Torf- und Holz-Heizung.

†† J. Beveridge erklärt diese Schmelze als eine der besten Sulfatschmelzen.

Die 4. Probe wurde als Durchschnittsmuster aus den Schmelzen 1—3 zu gleichen Teilen gemischt.

Dahl selbst giebt in seinem österr. Patent vom 19. Okt. 1884 die ungefähre Zusammensetzung der Ofen-Sulfat-Schmelze bei der Holzzellstofffabrikation an:

50 % Na_2CO_3, 20 % NaOH, 10 % Na_2S, 16 % Na_2SO_4.

Welcher Wechsel überhaupt je nach den verschiedenen Umständen beim Stoffkoch- und Auslauge-Prozess, sowie besonders bei der Regeneration der Salze in der Zusammensetzung der Schmelze eintritt, erkennen wir aus Tabelle X S. 105.

Bei Vergleichung der vorstehenden Tabelle und früherer Analysen muss berücksichtigt werden, ob NaOH, Na_2SiO_3 und Na_2SO_3 jedes für sich bestimmt wurden; geschah dies nicht, so sind NaOH und Na_2SiO_3 in der Grammzahl des Na_2CO_3; Na_2SO_3 in der Grammzahl des Na_2S enthalten. (Man vergl. S. 103 unten und S. 104 oben.)

Als weiteren Beweis des aus dem Vorgesagten deutlich erkenntlichen Wechsels in der Zusammensetzung der erhaltenen Sulfatschmelzen giebt Herr Direktor N. ausser der Tabelle X No. 5 angeführten Analyse einer grösseren Durchschnittsprobe noch 3 Analysen:

Kaustische Alkalität	18,55 %	34,45 %	12,98 %
Kohlensaure Alkalität	71,46 „	54,30 „	56,32 „
Gesamt-Alkalität	90,01 %	88,75 %	69,30 %.

Richtiger ist in diesem Falle zu sagen statt kaustische Alkalität: Der Gehalt an NaOH, Na_2S und Na_2SO_3; statt kohlensaurer Alkalität: Der Gehalt an Na_2CO_3 und Na_2SiO_3.

Die Zahlen der hier mitgeteilten Alkalitäten sind sämmtlich auf Na_2CO_3 berechnet.

Seite 104 war bereits von Herrn Direktor W. Schacht-Coswig auf die schnellen Veränderungen in der Zusammensetzung der Schmelzsoda hingewiesen, wenn dieselben feucht werden. Schon vor Jahren hat Schacht an anderer Stelle* betont, dass man geschmolzene Sulfatschmelze nicht lange lagern dürfe und gab als Erkennungszeichen für grossen Gehalt an Schwefelnatrium die frische rote Färbung an.

Aus einem Dahl'schen Ofen einer Strohstofffabrik entnahm Schacht (1889) mit ½ Stunde Zeitunterschied zwei Proben; die erste erwies sich nach dem Erkalten rot, die zweite gelb. Es wurden von beiden gleich nach dem Erkalten und ebenso nach 8 Tagen Lagerzeit die Proben untersucht; es ergaben sich die folgenden Zusammensetzungen:

Analysen geschmolzener Sulfatsoda aus dem Dahl'schen Ofen einer Strohstoff-Fabrik mit ½ Stunde Zeitunterschied entnommen, frisch, sowie 8 Tage gelagert.

Bestandteile	Rote Schmelze		Gelbe Schmelze	
	frisch	gelagert	frisch	gelagert
Na_2CO_3	59,70	48,86	68,62	51,78
Na_2S	15,09	0,24	3,18	0,64
Na_2SO_3	0,41	4,63	0,53	4,00
Na_2SO_4	15,78	10,97	17,87	11,12
Unlösliches	3,43	1,66	4,15	1,86
Wasser	—	30,11	—	23,72

Man sieht, die rote Schmelze ist eine Schwefelnatrium-reiche, die gelbe eine Schwefelnatrium-arme.

Die Schwefelnatrium-armen Schmelzen entstehen leicht durch zu grosse Hitze des Schmelzofens, bei zu grossem Luftüberschuss und zu langem Verweilen in dem Ofen, wobei das Schwefelnatrium in höher oxydirte Natriumverbindungen (Na_2SO_3, resp. Na_2SO_4) umgesetzt wird, sich auch zum Teil verflüchtigt und in den Oefen, Feuerzügen und im Schornstein mit der Flugasche als Na_2SO_4 absetzt.

* Handbuch der Papierfabrikation von Carl Hofmann, II. Aufl. S. 1202.

Der noch flüchtige Teil des Schwefelnatriums giebt beim Entweichen aus dem Schornstein mit Wasserdampf und Kohlensäure besonders bei Eintritt in feuchte Luft zu folgender Umsetzung Veranlassung:

$Na_2S + CO_2 + H_2O = Na_2CO_3 + H_2S$; es bildet sich also Schwefelwasserstoff, doch ist derselbe in seiner Geruchsintensität zurücktretend gegen die von Herrn Direktor Schacht S. 98 linke Spalte oben erwähnten Gerüche anderer sich bildender organischer Schwefelverbindungen, und es ist Aufgabe des Fabrikanten, die Bildung von Schwefelwasserstoff und der von Schacht erwähnten Schwefelverbindungen im Laufe der Fabrikation nach Möglichkeit zu vermeiden, zu verringern oder ganz zu beseitigen.

Die Flugaschen einer Ofenanlage mit Flammrohr-Verdampfkessel wurden ferner von Herrn Schacht untersucht und ergaben:

I. Die Ablagerungen im Flammrohr enthielten:

11,25 % in Wasser Unlösliches, 83,59 % Na_2SO_4, 1,23 % Na_2CO_3, sowie geringe Mengen phosphorsaures Natrium und Natriumchlorid.

II. Die Ablagerungen in den letzten Zügen der Anlage enthielten:

30,04 % in Wasser Unlösliches, 63,85 % Na_2SO_4, Na_2CO_3 fehlte gänzlich.

Herr Direktor N. gibt die Untersuchung der Ablagerungen auf den Rohren eines Wasserrohrkessels, der mit Abgasen eines Calcinirherdes unter Zusatz von frischem Generatorgas geheizt wurde, während des Betriebes entnommen:

91,52 % Na_2SO_4
2,34 „ Na_2CO_3
Rest nicht bestimmt.

Bei ganz modernen Anlagen, wo nach Schacht der Verdampfofen ganz fehlt und die Lauge als Pech von den Verdampfern in den Schmelzofen kommt, ergeben die Flugsalze in den ersten Teilen der Ofenkesselzüge vorwiegend schwefelsaures Natron, während die hinteren Kesselzüge die leichtesten Flugsalze aufweisen, welche vornehmlich kohlensaures Natron enthalten.

Herstellung der frischen Kochlaugen aus Schmelze, Rohsulfat, Soda und Kalk.

Die Gewinnung frischer Kochlaugen beim Sulfatverfahren ist mit gleichen Apparaten und in ganz analoger Weise wie S. 88/89 für Herstellung von Aetznatronlaugen kurz erwähnt, durchzuführen, doch handelt es sich hier um Kaustizirung geringerer Mengen Na_2CO_3, also um Anwendung entsprechend geringerer Mengen Aetzkalk.

Ueber Aetzkalk selbst ist ebenfalls vorn, S. 88/89 sowie das S. 78/80 dieses Abschnittes und endlich das im Teile II. A. dieses Werkes S. 141/42 Gesagte zu studiren.

Ist der Ersatz an Salzverlusten (während der Fabrikation) durch Rohsulfat im Ofen erfolgt, so wird nur die gewonnene Schmelze gelöst. In neueren Anlagen lässt man dabei die feuerflüssige Ofenschmelze direkt in die Löser laufen, was aber besonders bei der Strohstoff-Fabrikation zu mancherlei Schwierigkeiten Anlass geben soll.

Anderenfalls kann ein Teil des Verlustes als Rohsulfat oder als Bisulfat oder als Handelssoda mit der Schmelze zusammen gelöst werden.

Die erkaltete, harte Schmelze wird für diese Lösung grob zerschlagen, abgewogen und in einem schmiedeeisernen Gefäss mit Rührwerk, oder besser in einer aus gelochtem Blech gefertigten Lösetrommel, welche in das Gefäss eingesetzt ist, mit kaltem oder warmem Wasser, oder Waschwässern vom Kaustizirungsschlamm (Abwässerungen) zusammengebracht und gelöst.

Die erhaltene trübe Lösung wird in ein schmiedeeisernes Kaustizirgefäss abgelassen oder hinübergepumpt, und mit Dampf zum Kochen erhitzt.

Je nach dem Gehalt an Silikaten und Karbonaten werden auf 100 kg Schmelze, resp. Schmelze und Salze 20—50 kg Aetzkalk zugesetzt, dann das Gemisch gekocht und nach dem Erkalten dekantirt. Um die letzten noch schwebenden Schlammteilchen der fast klaren Lauge zu entfernen wird diese zur Sicherheit auf Sandfiltern geklärt.

Digitized by Google

Von den Schlammrückständen werden dann mehrere Aufkochungen (Abwässerungen) gemacht und diese durch Kreislauf für Herstellung der starken Laugen mitverwendet.

Die Rückstände müssen dann in rationell geleiteten Fabriken auf etwaigen Alkaligehalt regelmässig untersucht werden. (Analysengang s. S. 111 folgend.)

Nach Mitteilungen einiger Fabrikanten nimmt Strohstoff-Fabrik A auf 50,6 kg Schmelze 8,14 kg Soda, 19,8 kg Rohsulfat, 25,4 kg Kalk, d. h. auf 100 kg dieser Salze 32,34 kg gebrannten Kalk; Strohstoff-Fabrik B auf 68,4 kg Schmelze 7,7 kg Soda, 11,9 kg Rohsulfat, 29,7 kg Kalk, d. h. auf 100 kg dieser Salze 33,75 kg gebrannten Kalk; Holzzellstofffabrik C auf 120 kg Schmelze und 16 1/3 kg durchschnittlich Sulfatzusatz, 40 kg Kalk, d. h. auf 100 kg Salze 29,3 kg gebrannten Kalk.

Nach anderen Betriebserfahrungen werden zur Gewinnung von 100 kg tr. ged. Holzzellstoff etwa 120 kg Schmelze, 13 1/3 bis 30 kg Sulfat, 40 bis 45 kg gebrannter Kalk; für ebensoviel Strohzellstoff etwa 70 bis 80 kg Schmelze, 20 bis 40 kg Sulfat, 25 bis 40 kg gebrannter Kalk aufgewendet.

Vergleicht man diese Zahlen mit denen S. 91 r. Sp. Mitte, so wendet man hier bei Gewinnung von Holzzellstoff etwa das gleiche Gewicht an Natronsalzen, aber weniger Kalk, bei der Strohstofferzeugung aber wesentlich mehr an Natronsalzen und nur ein Geringes an Kalk weniger auf als beim Natronverfahren.

Der niederere Preis des Sulfats (gegen Soda), die grössere Ausbeute an Stoff, dessen höhere Festigkeit und leichtere Bleichfähigkeit ergeben, dass man nach dem Sulfatverfahren wesentlich günstiger arbeitet, als nach dem älteren Natronverfahren

Ein nicht zu unterschätzender Vorteil, den das Sulfatverfahren mit sich bringt, ist noch die Verringerung des Kalkschlammes, der zwar wertvoll für viele Böden der Landwirtschaft, aber bei dem Widerwillen vieler Landwirte gegen alles Neue in einigen Gegenden Deutschlands schwer absetzbar ist.

Düngungsversuche, die in grösserem Massstabe auf sehr kalkarmem, lehmigem Boden des Erzgebirges mit Kaustizirschlamm vorgenommen wurden, hatten die besten Erfolge. Der feuchte Schlamm war während des Winters auf dem Acker grob verteilt und im Frühjahr mit der Egge ausgebreitet worden. Die mit dem Schlamm gedüngte Stelle zeichnete sich scharf durch ihr kräftiges Aussehen der Pflanzen vor dem anderen Teile ab. Auch auf saueren Wiesen liess sich die Wirkung des Kalkschlammes schon mit dem Auge konstatiren. Leider waren auch hier nur wenige Landwirte zu bewegen, den Schlamm zu verwenden, obwohl die meisten bedeutende Summen für das „Kalken" ihrer Felder ausgaben.

Hier sei im Gegensatz zu der S. 93 l. Sp. oben gemachten Angabe über Kalkschlamm eines früheren Holzzellstoffbetriebes (Natronverfahren) die Angabe des Herrn Direktor Dr. M. Müller-Altdamm über die Zusammensetzung des Kalkschlammes aus einer Fabrik mit Sulfatverwendung nach 3 bis 6monatlicher Ablagerung auf der Halde gegeben:

70,1 pCt. $CaCO_3$
2,0 „ $CaSO_4$
Spur Ca S
8,3 pCt. $Ca(OH)_2$
Rest Wasser

Von einer unlöslichen Natronverbindung ist hiernach nicht mehr die Rede.

Die Untersuchung der erhaltenen Frischlaugen

auf ihre gelösten Bestandteile geschieht in derselben Weise wie S. 99 und S. 102/4 für Schmelze angegeben ist. Der Einfachheit wegen giebt man nicht Gewichtsprozente an, sondern berechnet auf Grund der titrimetrischen und Gewichtsbestimmungen die Anzahl Gramme jeder Verbindung im Liter Frischlauge.

Die Untersuchung der Laugen wird nach Lunge wesentlich vereinfacht, wenn man

Digitized by Google

zur Bestimmung der kaustischen Alkalität anstatt Normal-Oxalsäure, die ja bekanntlich wenig haltbar ist, Normal-Salzsäure anwendet.

Es ist durchaus anzuempfehlen, einen Schluss für die Wirksamkeit der Lauge auf Grund der Spindelung (Grade Beaumé oder spezifisches Gewicht) im praktischen Betriebe nicht zu machen, da dieselbe keinen sicheren Schluss auf die Mengen wirksamer Bestandteile in der Lauge zulässt, sondern wegen der sehr wechselnden Zusammensetzung derselben zu grossen Täuschungen Anlass geben kann.

Für die Erzielung gleichmässiger Kochungen ist es unbedingt nötig, von jeder Kaustizirung durch Titration das wirksame Alkali zu bestimmen und nach diesem Befund die nötige Menge zuzuteilen.

Für den laufenden Betrieb genügt es, die wirksamen Bestandteile der Lauge, nämlich Na_2CO_3. NaOH und Na_2S festzustellen.

Die Tabelle XI zeigt, dass die Natronlaugen beim Sulfatverfahren eine wesentlich andere Zusammensetzung zeigen, als die aus Sodaasche, oder Sodaschmelze und Soda beim Natronverfahren (vergl. S. 91

XI. Tabelle einiger Frischlaugenuntersuchungen (Sulfatverfahren).

No.	Schmelze kg	Sulfat kg	Kalk kg	Mitgeteilt von Herrn	1 Liter Lauge 15° C. Temp. enthält g:					Bemerkungen
					Na_2CO_3	NaOH	Na_2S	Na_2SO_3	Na_2SO_4	
				A. Strohzellstofflaugen.						
1	—	—	—	W. Schacht	19,61	61,40	26,72	—	—	—
2	—	—	—	„	22,79	62,60	28,67	—	—	—
2	—	—	—	„	16,43	64,00	32,37	—	—	—
				B. Holzzellstofflaugen.						
4	70	30	32	Dahl	8,00	24,00	28,00	—	37,00	Oest. P. 1884
5	81	19	30	Dr. M. Müller	39,00	63,00	46,00	8,00	36,00	ungünstig
6	90	10	30	„	24,00	45,00	13,00	2.00	14,00	günstig
7	—	—	—	W. Schacht	36,00	80,60	13,50	7,25	15,10	dunkelgoldgelb 17,8° B.
8	—	—	—	„	45,05	77,80	11,25	8,19	12,18	dunkelbraun; 18,5° B.
9	—	—	—	„	36,04	87,80	10,25	6,30	12,67	—

l. Sp. unten und r. Sp. oben, ferner S. 94 l. Sp. Mitte); der geringere Gehalt an Aetznatron und der hohe Gehalt an Schwefelnatrium erklären die mildere und vorteilhaftere Einwirkung der ersteren auf das Rohmaterial und die Gewinnung von mehr und besserem Stoff.

Ferner lässt die Tabelle erkennen, wie verschieden sich die Bestandteile der Frischlaugen zusammensetzen.

Herr Direktor N. bestimmt in seinen Strohzellstoff-Frischlaugen abweichend hiervon die kaustische und die kohlensaure Alkalität, alles ausgedrückt in g Na_2CO_3 im Liter, wie dies in der Sodafabrikation üblich ist.

In der Bestimmung des kaustischen Alkalis sind 10 bis 18 g Schwefelnatrium im Liter mit enthalten. Alle Zahlen sind auf Na_2CO_3-Gehalt umgerechnet.

Kohlensaures Alkali	30,7	22 26	9,08	11,20	8,13	5,30 g
Kaustisches Alkali	64,7	68,90	81,55	69,89	69,78	69,43 g
Gesamtalkali	95,4	91,16	90,63	81,09	77,91	74,73 g

Digitized by Google

Die zwei ersten Laugen sind ungenügend kaustizirt.

Veränderlichkeit frischer Kochlaugen (Sulfatverfahren). Aehnlich wie nach Schacht (S. 90) mit Aetznatronlaugen durch Stehen im offenen Gefässe Veränderungen in der Zusammensetzung vor sich gehen, so geschieht es auch hier mit den Laugen, die mit Hilfe des Sulfatverfahrens gewonnen sind.

Die hergestellten Laugen sollten daher, wie es ja auch in der Regel geschieht, frisch verwendet und jedenfalls erst kurz vor der Verwendung analysirt werden.

Selbstverständlich geht beim Abkühlen von Frischlaugen eine sehr ähnliche Veränderung der Grade Baumé oder des specifischen Gewichtes vor sich, wie in Tabelle VIII S. 100 für Strohzellstoffablaugen verzeichnet wurde.

Gewicht und Volumen einer Frischlauge von 90 bis 20° C. nach Schacht:

Grade C.	Grade Baumé	spez. Gewicht	ccm Volumen
90	9,5	1,071	1000,
80	10,0	1,078	991,7
70	10,3	1,083	986,0
60	11,7	1,087	980,7
50	12,5	1,094	975,5
40	13,0	1,100	970,8
30	13,5	1,104	966,2
20	14,0	1,107	961,6

Analysen der Frischlaugen nach Schacht.

In Liter Gramm-Gehalt an:	Na_2CO_3	NaOH	Na_2S	° B.
Bei 20° C. Temperatur	34,9	80,6	8,8	14
Bei 90° C. „	33,9	77,2	8,2	9,5
Differenz, wirkliche	1,0	3,4	0,6	4,5
Differenz in Prozent. der Gehalte bei 90°	2,95	4,41	7,32	—

Nach dieser Untersuchung findet bei der Abkühlung nicht nur die selbstverständliche Kontraktion der Lauge, sondern auch eine Verschiebung im Gehalte der verschiedenen chemischen Verbindungen in der Lauge statt.

Nachtrag.

(Gehört nach S. 94, vor das Sulfatverfahren.)

Herr Direktor N. sendet mir eine Reihe Betriebsanalysen, die zur Kontrolle der Kaustizität etc. in einer Strohstofffabrik regelmässig ausgeführt werden. Man arbeitet nach dem Soda- oder Natronverfahren.

1. Frischlaugen.

Gesamt-Alkali	96,98	98,16	94,92	92,75	86,07	84,80	g Na_2CO_3 im Liter
Kaustisches Alkali	87,45	80,88	85,15	85,33	81,62	75,26	„ „ „ „
Kohlensaures Alkali	9,53	17,28	9,77	7,42	4,45	9,54	„ „ „ „

Diese Laugen enthielten ausser 4—5 g Na_2SO_4 noch 0,05 bis 0,2 g Na_2S und ungefähr 0,5 g SiO_2.

2. Grössere Durchschnittsprobe aus gebrannter Asche.

Gesamt-Alkali 73,14 pCt. Na_2CO_3, davon kaust. Alkali 6,89 pCt.
(darunter 0,08 pCt. Na_2S), ferner
schwefelsaures Alkali 4,29 pCt.
Kieselsäure 2,74 „
Rest nicht bestimmt.

Digitized by Google

3. Kalkschlamm vom Kaustiziren. Mit Vacuumfilter ausgewaschen.

a. Feucht:

Wasser 70,09 pCt.
$CaCO_3$ 22,20 „
$Ca(OH)_2$ 3,20 „
Gesamt-Alkali 0,57 pCt. als Na_2CO_3 berechnet
Rest: Unlösliches, Kohle etc.

b. Feucht:

Wasser	68,09	pCt.
$CaCO_3$	22,19	„
$Ca(OH)_2$	3,06	„
Gesamt-Alkali (als Na_2CO_3 berechnet)	0,60	„
Fe_2O_3 und Al_2O_3	0,52	„
SiO_2	3,00	„
Phosphorsäure	0,08	„

Rest: nicht bestimmt.

c. Trocken (43 pCt. Feuchtigkeit). Die getrocknete Probe enthielt:

80,20 pCt. $CaCO_3$
3,07 „ Na_2CO_3
1,75 „ Fe_2O_3 und Al_2O_3
8,60 „ Unlösliches
7,04 „ Wasser und Glührückstand.

Bei der letzten Analyse c tritt wieder der Natronverlust deutlich hervor.

Da durch schlechtes Auswaschen des Kaustizirschlammes grosse Alkali-Verluste entstehen können, so ist eine regelmässige Untersuchung der Kalkrückstände unbedingt erforderlich.

Diese geschieht nach Lunge:

a) Kaustisches und kohlensaures Natron. Man dampft (zur Zersetzung der unlöslichen Natronverbindungen) mit Zusatz von kohlensaurem Ammon zur Trocknis ein, wiederholt dies noch einmal, digerirt mit heissem Wasser, filtrirt, wäscht und bestimmt den alkalimetrischen Titer des Filtrats. Das Natron kann ursprünglich teils als Na OH, teils als Na_2CO_3 vorhanden gewesen sein und wird am besten als Na_2O (0,031 per ccm Normalsäure) ausgedrückt.

b) Aetzkalk. Man titrirt mit Normaloxalsäure (s. vorn S. 78). Von dem Resultate muss man noch den in a) gefundenen Betrag abziehen, soweit derselbe NaOH bedeutet; man wird keinen merklichen Fehler begehen, wenn man dafür die Hälfte des Betrages a) ansetzt.

c) Kohlensaurer Kalk. Man titrirt mit Normalsalzsäure und Methylorange, von der gefundenen ccm-Zahl hat man die den Bestimmungen a) und b) entsprechende Menge abzuziehen; der Rest verbleibt für $CaCO_3$.

Die Frage, ob es für eine Fabrikanlage vorteilhafter sei, Aetznatron oder Handelssoda zu benutzen, ist unter allen Umständen zu Gunsten letzterer zu beantworten, sobald es sich um Verarbeitung von grösseren Posten, wie es bei unserer heutigen Zellstofffabrikation stets der Fall ist, handelt und dies umsomehr, wenn, wie es die Rentabilitätsfrage einer Natronzellstoff-Anlage heute gebieterisch verlangt, eine Wiedergewinnung der Natronsalze durchgeführt wird.

Es liegt dies in den Marktpreisen des Aetznatrons und der Handelssoda, die zwar in gewissen Grenzen wechseln, sich aber seit Jahrzehnten ähnlich wie heute verhalten:

$$\frac{\text{100 kg (98/100°) Ammoniaksoda}}{\text{100 kg (120/124°) Aetznatron}} = \frac{\text{10 M.}}{\text{21,5 M.}}$$

Vergleichen wir beide Handelswaren nach dem Na_2O-Gehalt, so entsprechen 123,23 kg (99°) Soda 100 kg Aetznatron, oder für 12,32 M. Ammoniksoda enthält soviel wirksames Na_2O wie für 21,50 M. Aetznatron.

Um 100 kg Ammoniaksoda in kaustische Lauge zu verwandeln, hat man nun nach Betriebserfahrungen 60 kg gebrannten Kalk aufzuwenden, ferner hat man zu rechnen, dass bei guten Einrichtungen und zweckmässiger Arbeit etwa 1,5 kg Soda am Kalkschlamm hängen, und dass etwa 8 pCt. ∞ 9,27 kg unkaustisch bleiben. Endlich hat man für Kraft des Rührwerks, für Dampf zum Kochen, für Werkzeuge, Abschreibungen und Löhne, also als Regie nach Betriebsergebnissen mittlerer Anlagen 1 M. auf 100 kg Soda zuzuschlagen, während bei Verwendung von Aetznatron 5 pCt. Verlust und nur etwa 10 Pfg. Regie zu rechnen sind, so dass wir folgende Vergleichsrechnung erhalten:

Digitized by Google

105 kg Aetznatron à 21,5 M.	= 22,58 M.
Regie	= —,10 „
Gesamtkosten	22,68 M.
134 kg Ammoniaksoda à 10 M.	= 13,40 „
80 kg gebr. Kalk à 3,2 M. .	= 2,56 „
Regie	= 1,35 „
Gesamtkosten	17,30 M.

Man ersieht hieraus, dass bei gleichem Effekt durch Anwendung von 134 kg Ammoniaksoda statt 105 kg Aetznatron 5 M. 27 Pfg. erspart werden.

Diese Ersparnis ist aber unter allen Umständen mitzunehmen.

Das Sulfitverfahren.

Das von Tilghman aufgestellte Grundprinzip, die Pflanzenkörper durch Anwendung einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure unter Zufügung schwefligsauren oder doppeltschwefligsauren Kalkes, oder derselben Verbindungen einer anderen geeigneten Basis (man vergl. vorn S. 13 und 14) in Zellstoff zu verwandeln, führte zu den Erfolgen, welche C. D. Ekman, Professor Dr. A. Mitscherlich, Ritter-Kellner u. A. errangen. Auf diesem Grundprinzip baute sich also die heutige Zellstoffindustrie auf.

An dieser Stelle soll über die Kochlösungen und die Rohmaterialien für dieselben die Rede sein.

Schwefel.

Der Schwefel kommt in der Natur in grossen Mengen vor, sowohl gediegen, als auch in Verbindung mit anderen Körpern als Schwefelmetalle und Sulfate.

Die wichtigsten Schwefellager finden sich in Sicilien im Gebiet von Girgenti und Caltanisetto, ferner in der Romagna und anderen Teilen Italiens. Seit Gründung der Anglo-Sicilianischen Gesellschaft 1895 liegt die Gewinnung und der Vertrieb des Rohschwefels fast ganz in den Händen dieser Gesellschaft. Die Produktions- und Exportvermehrung, sowie die enorme Preiserhöhung dieses Rohmaterials erkennt man deutlich aus folgenden Ziffern:

	Produktion	Export	Exporterträgnis	à t kosten M.
1895	352 908 t	364 417 t	15 200 000 M.	41,71
1896	379 628 t	406 630 t		
1897	443 428 t	427 823 t		
1898	465 021 t	462 392 t		
1899	521 984 t	493 622 t	36 800 000 M.	74,55

Andere wichtigere Schwefelvorkommen finden sich nach Lunge in Galizien zu Swoscowice bei Krakau, in Russland, in Spanien, auf Island, die angeblich noch bedeutender als die sicilianischen sein sollen, in Japan und in den Vereinigten Staaten.

Ferner gewinnt man auf chemischem Wege Schwefel aus der Gasreinigungsmasse der Leuchtgasfabrikation, aus Sodarückständen und durch Destillation von Pyriten.

Man unterscheidet im Handel bei dem sicilianischen Schwefel, dem einzigen, welcher für den Zellstofffabrikanten in Betracht kommt, drei Sorten. Die erste besteht aus grossen glänzenden bernsteingelben Stücken (englisch. »firsts«); die zweite Qualität (»seconds«) ist nicht glänzend, aber noch schön gelb; die dritte (»thirds«) hat eine nicht mehr rein gelbe und noch mattere Farbe und bei beiden Sorten ist viel Pulver.

Unseren Sulfitzellstoff-Fabriken kostet gegenwärtig (1900) eine Tonne (t = 1000 kg) Rohschwefel franko Fabrik M. 94,—.

Untersuchung des Rohschwefels.

1. Feuchtigkeit. 100 g einer nur grob zerriebenen Durchschnittsprobe werden einige Stunden im Trockenschranke oder auf dem Wasserbade einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt und wieder gewogen. Die an 100 fehlenden Gramme sind die Prozente Feuchtigkeit.

2. Aschengehalt. Man verbrennt 10 g der verriebenen Probe im Porzellan-

Digitized by Google

tiegel oder in einer Porzellanschale und wägt den Rückstand. Die Asche beträgt häufig nur 0,5 pCt. und wird 2 pCt. nicht übersteigen.

Schwefelkies (Pyrite).

Der Schwefelkies, Eisenkies oder Pyrit gehört mineralogisch unter die einfachen Sulfide und stellt, chem. betrachtet, Doppeltschwefeleisen (FeS_2) mit 46,67 Fe und 53,33 S dar. Sehr selten aber kommt er als reines Doppeltschwefeleisen vor, sondern ist meist ein Gemenge desselben mit anderen Schwefelmetallen und Gangart. Das FeS_2 selbst kann als eigentlicher Schwefelkies im regulären System oder als Strahlkies im rhombischen System krystallisiren Häufig finden sich auch Krystalle beider Varietäten unter einander verwachsen. Die Krystalle sind oft sehr schön ausgebildet, aber bei den im Grossen angewendeten Kiesen meist ganz undeutlich (derb). Die Farbe des reinen Kieses ist speisgelb, in dichten Varietäten bis schiefergrau. Der Strich ist bräunlichschwarz. Härte 6 bis 6,5: spez. Gewicht 4,83 bis 5,20.

Der theoretische Gehalt des Erzes an Schwefel wird fast nie erreicht, sondern schwankt zwischen 40 und 50 Prozent.

Nach Lunge wird die erste Anwendung des Schwefelkieses Mr. Hill aus Deptford zugeschrieben. In Deutschland scheint zuerst die Okerhütte am Rammelsberge bei Goslar (1840) die Kiese abgeröstet und zu Schwefelsäure verarbeitet zu haben. Ihr folgten bald die Freiberger Hüttenwerke und andere.

Die hauptsächlichsten Pyrit-Vorkommen sind folgende:

Das bedeutendste deutsche Lager ist das von Meggen (Westfalen). Es wurde 1852 aufgefunden und tritt in Begleitung von Schwerspath in dem sogen. Kramenzel auf. Der Kies ist Graukies und kommt nur ganz derb vor. Sein Aussehen ist unscheinbar grau, aber er brennt sich sehr gut und enthält ziemlich gleichmässig:

Schwefel	47,50 %
Eisen	43,55 „
Kohle	0,32 „
Kieselerde	8,22 „

Die Durchschnittsprobe einer ganzen Schiffsladung der Grube Sicilia von Meggen enthielt nach Pattinson:

Schwefel	45,60 %
Eisen	38,52 „
Blei	0,64 „
Thallium	Spur „
Zink	6,00 „
Kobalt	Spur „
Arsen	Spur „
Kalk	0,11 „
Unlösliche kieselige Subst.	8,70 „
Sauerstoff (als Fe_2O_3)	0,37 „
Feuchtigkeit	0,36 „
	100,30 %

Der Durchschnittsgehalt dieses Erzes an Schwefel beträgt aber neuerdings nur etwa 41—42 %. Sein Export nach dem Auslande hat wegen der Konkurrenz der kupferhaltigen spanischen Pyrite sehr abgenommen, sein Verbrauch in Deutschland ist aber immer noch sehr bedeutend.

Kleinere Lager von Schwefelkies finden sich in Deutschland noch an mehreren Orten, so z. B. am Rammelsberg b. Goslar am Harz, bei Schwelm in Westfalen, bei Merzdorf in Schlesien und an mehreren Orten am Rhein. Ihre Gesamtproduktion ist aber der Meggener gegenüber nicht sehr bedeutend und kommen für die Sulfitfabrikation weniger in Betracht. Der Rammelsberger Kies bei Goslar enthält:

12,22	Kupfer,
2,43	Blei,
39,10	Eisen,
1,23	Zink, Mangan, Nickel,
0,18	Arsen, [Kobalt,
0,16	Antimon,
44,65	Schwefel,

Spuren Selen, Thallium, Indium, Wismuth.

Ein grosser Nachteil der deutschen Kiese ist ihr Zinkgehalt, der das Abrösten erschwert und einen entsprechenden Rückhalt (Verlust) von Schwefel als Sulfat in den Abbränden verursacht.

Digitized by Google

Für 1897 macht Hasenclever (Chem. Journ. 1899 S. 25) folgende Angaben: Von den in Deutschland geförderten 133 302 t Schwefelkies wurden 55 183 t für Schwefelsäure, der Rest für Sulfitcellulose verwendet. Eingeführt wurden 1897: 357 017 t, wovon 332 004 t zu Schwefelsäure verbraucht wurden. Die Verwendung des Restes ist nicht angegeben, aber wahrscheinlich wurde derselbe zur Sulfitlösungbereitung benützt.

Andere Lagerstätten finden sich in Ungarn: Schmöllnitz; in Skandinavien: Röras bei Drontheim; in Frankreich und Grossbritannien, die aber mehr nur locale Bedeutung haben. Sehr reich an Kiesen ist auch Nordamerika, wo in New-Hampshire, New-York, Massachusetts u. anderen Staaten Gruben im Betrieb sind. Ebenso hat Canada reiche Kieslagerstätten.

Die grössten bekannten Schwefelkieslager besitzen Spanien und Portugal. Die Kiese sind kupferhaltig und zeichnen sich durch ihr gutartiges Verhalten beim Brennen aus. Sie waren schon den Römern und vor ihnen den Phöniciern und Karthagern bekannt, welche sie ihres Kupfergehaltes wegen abbauten. Sie halten 46 bis 50% Schwefel neben 3 bis 4,5% Kupfer Durchschnitts-Zusammensetzung der drei Hauptsorten:

	Rio Tinto			S. Domingo		Tharsis
	Cumenge	Caron	Rivista M.	Pattinson	Bartlett	Bartlett
Schwefel	48	50,7	49	49,9	49,80	47,50
Ersen	40	41,3	43,55	41,41	43,55	41,92
Kupfer	3,42	3,5	3,20	2,46	3,20	4,21
Blei	0,82	—	0,93	0,98	0,93	1,52
Zink	Spur	—	0,35	0,44	0,37	0,22
Arsen	0,21	—	0,47	0,55	0,47	0,38

Ein neuerdings in den Handel gebrachtes spanisches Erz, das von St. Mardy Tinto Santorossa, enthält neben 1,09 pCt. Arsen auch etwa 2,15 pCt. Antimon, 3,17 pCt. Kupfer und 43,87 pCt. Schwefel (Zeitschrift für angew. Chemie 1896 Seite 421)

Recht wichtig geworden ist in den letzten Jahren der kupferfreie Kies von Aguas Tennidas, der anfangs bis 53 pCt. Schwefel enthielt und fast reines FeS_2 vorstellte; neuerdings findet man nur 50 bis 51 pCt., manchmal auch noch darunter. Dieser Kies zeichnet sich durch ausgezeichnete Brennbarkeit aus; die Abbrände lassen sich leicht auf 0,5 pCt. Schwefel bringen und da sie von fremden Körpern fast völlig frei sind, so bilden sie ein sehr gutes Material für die Eisenindustrie. Dieser Kies würde sich infolge dieser Eigenschaften auch vorzüglich zur Sulfitfabrikation eignen. Die Förderung dieses Kieses, der hauptsächlich in Deutschland und Amerika verwendet wird, beläuft sich auf etwa 200 000 t im Jahre.

Die Gesamtproduktion von Spanien und Portugal beträgt (Muspratt VII. Bd Schwefelkies 1160—1166) etwa 2 000 000 Tonnen, wovon ca 900 000 t zur Ausfuhr kommen.

Der Preis des Schwefelkieses bemisst sich in England nach dessen Schwefelgehalt, indem man ihn per unit angibt, d. h. die betreffende Zahl mit den Schwefelprozenten multiplizirt, um den Preis für die Tonne von 21 Centnern = 1067 kg zu erhalten. So bedeutet also z. B. 6 d per unit bei 48 pCt. Schwefel: 24 sh per 1067 kg oder etwa 23 Mark pro 1000 kg. Seit 1892 ist der Preis etwa 2½ d. Die deutschen Preise giebt Jurisch (Schwefelsäurefabr. 1893 Seite 58). Danach kostet 1890 einheimischer Kies (wohl an der Grube?) 8,23 M., importirter spanischer Kies 20 M. die Tonne.

Bei der Wertbestimmung eines Kieses zur Sulfitfabrikation kommt es nicht nur auf den Gehalt an Schwefel, sondern besonders auf die »Gutartigkeit« desselben,

Digitized by Goog

d. h. darauf an, ob derselbe leicht brennt und wie weit er sich abrösten lässt. Denn ein schlecht abgerösteter Kies bedingt nicht nur einen verhältnismässigen Schwefelverlust, sondern die Abbrände sind auch nur schwer oder gar nicht an Hüttenwerke verkäuflich.

Die chem. Untersuchung beschränkt sich für unsere Zwecke meist auf die Bestimmung des Schwefels und der Feuchtigkeit. Bisweilen bestimmt man auch den Gehalt an Zink, weil der an Zink gebundene Schwefel kaum zu gewinnen ist.

Es mag an dieser Stelle ganz besonders hervorgehoben werden, dass es bei einer technischen Analyse vor Allem auf die Entnahme einer guten Durchschnittsprobe ankommt. Die beste und gewissenhafteste Analyse ist für die Technik wertlos, wenn die Probenahme falsch war.

Es soll deshalb das Ziehen eines Durchschnittsmusters nach Lunge (Taschenbuch für die Soda- Pottache- u. Ammoniak-Fabrikation) näher beschrieben werden. Beim Entladen eines Waggons entnimmt man, wenn die Stücke nicht über Apfelgrösse und nicht gar zu ungleich sind, von jedem Karren mittels einer Schaufel oder eines Löffels eine Probe von ca. ½ kg. Bei grobstückigen Materialien muss man um so grössere Proben nehmen, je gröber das Korn ist und bei ungleichmässigem Korn ist es vorzuziehen, von Zeit zu Zeit einen ganzen Kübel auf einen besonderen Platz zu stürzen. Unter allen Umständen muss man möglichst Sorge tragen, das Verhältnis zwischen grobem und feinem Material in dem Durchschnittsmuster richtig zu bemessen. Dasselbe wird nun auf Wallnussgrösse zerkleinert, wobei nichts Gröberes ausgehalten werden darf. Das zerkleinerte Gut wird durch mehrmaliges hin- und herschaufeln gründlichst durchgemengt, dann in einen flachen Haufen ausgebreitet u. aus demselben ein kleineres Muster von ca. 10—12 kg entnommen, indem man mit einer Schaufel zwei sich rechtwinklig kreuzende Streifen aushebt und noch etwas aus der Mitte der vier übrig bleibenden Quadranten entnimmt. Das so entstandene Muster wird nun weiter zerkleinert, am besten mittels eines schweren Hammers auf einer Gusseisenplatte mit aufstehendem Rande. Das Grobe wird durch ein Sieb von 3 mm Maschenweite abgesiebt und weiter zerkleinert, bis alles durchgesiebt ist. Nun breitet man das Gut auf einer reinen ebenen Fläche aus und entnimmt davon auf die vorherbeschriebene Weise 2 kg Masse. Nachdem man dieselbe nochmals gut durchgemischt hat, füllt man sich mehrere ca. 100 g fassende Pulvergläser, indem man dieselben auf einem Papier dicht neben einander aufstellt und von jeder handvoll etwas in jedes der Gläser fallen lässt. Eins derselben hebt man sich auf und aus einem anderen entnimmt man sich die einzelnen Proben für die Analyse.

Untersuchung des Kieses nach Lunge.

1. Feuchtigkeit. Man trocknet den grobgepulverten Kies bei 105°, bis das Gewicht konstant bleibt.

Für die folgenden Proben wird nicht getrockneter Kies, sondern das fein gepulverte und in gut verschlossener Flasche aufbewahrte Durchschnittsmuster direkt verwendet.

Die Analysen-Resultate werden auf den trockenen Kies berechnet.

2. Schwefel. Man schliesst etwa 0,5 g des Kieses mit ca. 10 ccm einer Mischung von 3 Volum Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. und 1 Volum rauchender Salzsäure (beide auf völlige Abwesenheit von Schwefelsäure zu prüfen) auf, unter Vermeidung alles Spritzens und mit gelegentlicher Erwärmung. In seltenen Ausnahmefällen wird etwas freier Schwefel ausgeschieden, den man durch vorsichtigen Zusatz einer Messerspitze von chlorsaurem Kali zur Oxydation bringen kann Man verdampft im Wasserbad zur Trockne, wiederholt dies nach Zusatz von 5 ccm Salzsäure (wobei keine salpetrigen Dämpfe mehr entweichen sollen) setzt ca. 1 ccm konzentrirte Salzsäure und 100 ccm heisses Wasser zu, filtrirt durch ein kleines Filter und wäscht heiss aus. Den unlöslichen

Digitized by Google

Rückstand kann man trocknen, glühen und bestimmen.

In dem Filtrat fällt man das Eisen mittels Ammoniak, filtrirt und wäscht gut aus. Filtrat und Waschwasser engt man auf ca. 200 ccm durch Abdampfen ein, säuert mit Salzsäure schwach an mit Vermeidung jedes grösseren Ueberschusses, erhitzt zum Sieden und setzt eine vorher ebenfalls zum Kochen erhitzte Chlorbariumlösung zu. Bei einer 10 proc. Ba Cl_2-Lösung wird man auf 0,5 g Pyrit mit 20 ccm stets mehr als ausreichen. Ein grösserer Ueberschuss von Ba Cl_2 muss vermieden werden, weil sonst die Resultate zu hoch ausfallen. Nach dem Fällen lässt man $^1/_2$ Std. absitzen. Das Klare wird durch ein Filter decantirt und 100 ccm siedendes Wasser auf den Niederschlag gegossen und umgerührt, worauf schon nach 2–3 Minuten die Flüssigkeit sich wieder abgeklärt hat und decantirt werden kann. Man wiederholt das Uebergiessen mit siedendem Wasser und Decantiren 3–4 mal, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, spritzt den Niederschlag auf das Filter, trocknet und glüht ihn. Er soll völlig weiss sein und nicht zusammenbacken. 1 Teil desselben ist = 0,13734 T. Schwefel.

3. Zink. 1 g des Kieses schliesst man wie unter 2 auf, verjagt die Salpetersäure, nimmt den Rückstand in ca. 5 ccm konzentrirter Salzsäure auf, verdünnt mit Wasser, fällt beim Vorhandensein von aus saurer Lösung fällbaren Metallen diese durch Schwefelwasserstoff aus, filtrirt, verjagt aus dem Filtrat den H_2S durch Kochen und oxidirt mit etwas Königswasser. Nach dem Erkalten versetzt man mit Ammoniumkarbonat, bis der entstehende Niederschlag sich nur langsam wieder löst, dann mit Ammoiumacetat, kocht kurze Zeit und filtrirt. Das gefällte basische Ferriacetat, welches zinkhaltig ist, wird in Salzsäure gelöst und wieder wie oben gefällt, und dies wird so lange wiederholt, als noch im Filtrate Zink nachzuweisen ist. Die vereinigten Filtrate konzentrirt man, fällt das Zink in der Hitze mit Schwefelwasserstoff, lässt 24 Std. stehen, giesst das Klare ab, filtrirt und wäscht das Zn S aus, löst es mit dem Filter in verdünnter Salzsäure, kocht das H_2S weg, filtrirt, fällt mit Natriumkarbonat, wäscht das Zn CO_3 aus, trocknet und verwandelt es durch Glühen in Zn O, wovon 1 Teil = 0,80247 Zn.

Kalkstein (Marmor), Kalktuff. Dolomit.

Der Kalkstein und Kalktuff ist ein mehr oder minder reines Calciumkarbonat, der Dolomit ein Magnesiumcalciumkarbonat. Diese Gesteine finden sich sehr häufig in der Natur und spielen eine wichtige Rolle beim Aufbau der Gebirge.

Die reinen Varietäten des Kalksteins sind in Säuren unter lebhaftem Aufbrausen vollständig löslich. Meist sind sie aber verunreinigt durch Eisen, Mangan, Kieselsäure, Thon, Graphit und andere Körper.

Die Farbe des reinen Kalksteins ist weiss. Durch Verunreinigungen nimmt er jedoch eine gelbliche, graue bis schwärzliche Färbung an Nach seinem Aeusseren unterscheidet man: körnigen, grob bis fein krystallinischen Kalkstein oder Marmor, erdigen Kalkstein oder Kreide, porösen Kalkstein oder Kalktuff. Letzterer ist seiner blasigporösen Beschaffenheit und darum leichten Löslichkeit wegen besonders wichtig für den Turmbetrieb. (Als Hauptvorkommen seien genannt: Baden bei Wien, Weimar, Tonna in Thüringen, Cannstatt in Württemberg)

Dolomit besteht normal aus 54,35 Teilen Ca CO_3 und 45,65 Teilen Mg CO_3. Das Mischungsverhältniss wechselt aber sehr und man spricht noch von Dolomit, wenn 1 Mg CO_3 neben 2 Ca CO_3 vorkommen, während man Gesteine von einem noch geringeren Gehalte an Mg CO_3 dolomitische Kalksteine nennt.

Der Dolomit ist härter als Kalkstein, spezifisch schwerer und braust mit Säuren nur wenig auf, löst sich auch viel langsamer.

Kalk und Magnesia bilden für den Sulfitprozess die Basen zur Bindung eines

Digitized by Google

Teiles der in den Kochlösungen enthaltenen schwefligen Säure, welche bei der Herstellung der Lösungen in schwefligsauren Kalk $Ca\,SO_3$ und schwefligsaure Magnesia $Mg\,SO_3$ übergeführt werden

Unlösliche Beimengungen wie Sand und Silikate sind unnützer Ballast und hemmen beim Turmverfahren Mitscherlich's (siehe später) durch Verstopfung des Zuges der Türme die Lösungsbereitung.

Wie ausserordentlich verschieden die Kalksteine und Dolomite zusammengesetzt sind, erkennt man aus folgender Zusammenstellung der in Sachsen allein vorkommenden Kalksteine*) in Gewichtsprozenten.

Gebirgsformation.	$Ca\,CO_3$	$Mg\,CO_3$	Unlösl Sand und Silicate	Kalk Ca O	Magnesia Mg O
Urkalkstein I. Qual.	94—100	1—3	Spur—4	53—56	0,4—1,5
„ II. „	82—94	1—3	5—14	46—53	0,4—1,5
„ III. „	70—82	Spur—4	15 - 25	39 - 46	Spur - 1,7
Grauwacke-Kalkstein	54,5 - 56,5	41—45	0,1—4	30,5—31,5	19,5—21,5
Dolomit des Urgebirges	86 - 94	0,1—2	5—11	48—53	Spur—1
Dolomite der Zechsteinformt	50—55	38—44	1—11	28—31	18—21
Pläner-Kalkstein	75—80	1—2	16—21	41—45	0,5—1

Die chemische Umsetzung, beispielsweise im Mitscherlich'schen Turm, ist folgende:

$$Ca\,CO_3 + 2\,(SO_2) + H_2\,O + \text{Wasser} = Ca\,SO_3 + H_2\,SO_3 + CO_2 + \text{Wasser.}$$

Die Kohlensäure entweicht mit dem Stickstoff der Luft.

Nach der Erfahrung ist aber diese Lösung bezüglich des schwefligsauren Kalk- und des Schwefligsäure-Gehaltes sehr verschieden, man gewinnt je nach den entsprechenden Umständen **kalkreiche** und **kalkarme**, resp. säurereiche und säurearme Lösungen, auf die später ausführlich zurückgekommen werden soll

Untersuchung der Kalksteine und Dolomite.*)

1. **Unlösliches und organische Substanz.** Eine Generalprobe wird fein gepulvert, mit Salzsäure behandelt, die Lösung filtrirt, der Rückstand ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Bei Vorhandensein erheblicher Mengen von organischer Substanz wägt man das bei 100° getrocknete Filter und glüht erst dann; die Differenz ist = der **organischen Substanz**, Glührückstand **Unlösliches**.

2. **Kalk.** Man löst 1 g des Pulvers in 25 ccm Normalsalzsäure und titrirt mit Normalnatronlauge zurück; die von dieser verbrauchten ccm werden von 25 abgezogen. Der Rest, multiplizirt mit 2,8, gibt den Prozentgehalt von Ca O + Mg O, oder multiplizirt mit 5 den Prozentgehalt von $Ca\,CO_3 + Mg\,CO_3$.**)

3. **Magnesia.** Man löst 2 g des Pulvers in Salzsäure, fällt den Kalk mit NH_3 und oxalsaurem Ammon. Aus dem Filtrat wird Magnesia durch Zusatz von phosphorsaurem Ammon gefällt; man lässt 24 Stunden stehen, filtrirt, wäscht mit schwacher Ammoniakflüssigkeit, trocknet, glüht und bestimmt als pyrophosphorsaure Magnesia. 1 Teil derselben ist = 0,07207 Mg O. Diese Mg O ist von der Bestimmung 2 abzuziehen.

4. **Eisen.** Man löst 2 g in Salzsäure auf, reduzirt die Lösung mit Zink, verdünnt, setzt etwas eisenfreie Manganlösung zu und titrirt mit Zwanzigstel-Chamäleonlösung, wovon jedes ccm auf 1 g Substanz $\frac{0{,}0028}{2}$ = 0,0014 g Eisen anzeigt.

*) Lunge. Taschenbuch der Sodafabrikation.

*) Der Kalkwerkbetrieb Sachsens, Leipzig, Verlag von Wilh. Engelmann. 1867.

**) Bei grösseren Mengen von Magnesia wird diese Bestimmung ungenau.

Digitized by Google

5. Thonerde. Man fällt die salzsaure Lösung mit Ammoniak, filtrirt, glüht und wägt. Zieht man das aus 4 zu berechnende Eisenoxyd von dem gefundenen Gewicht ab, so ist der Rest = Al_2O_3.

Die Entnahme von Durchschnitts-Generalproben ist hier in gleich gewissenhafter Weise, wie bei den Schwefelkiesen S 115 beschrieben, vorzunehmen.

Ein Schweizer Tuff, der zur Sulfitzellstofffabrikation gute Dienste leistete, hatte folgende Zusammensetzung:

53,70 % kohlensauren Kalk,
36,77 „ kohlensaure Magnesia,
4,83 „ Thonerde und Eisenoxyd,
1,33 „ Gyps und Wasser,
3,37 „ Unlösliches.

Sulfitlösungen.

Die Herstellung der zum Sulfitkochprozess dienenden Lösungen geschieht in aus Holz gebauten oben offenen Türmen von quadratischem oder rundem Querschnitt, oder in geschlossenen Bottichapparaten, über welche in einem der folgenden Abschnitte Ausführlicheres gesagt werden soll. Hier sei zum besseren Verständnis Folgendes vorausgeschickt.

Der hohe, oben offene Turm für den Einturmbetrieb ist von den Herren C. D. Ekman und Professor Dr. A. Mitscherlich für Gewinnung von Sulfitlösungen eingeführt. Später sind statt dessen von Anderen mehrere kurze, geschlossene Türme hintereinander angeordnet. Die Gase werden durch die Türme nacheinander geführt und deren schliesslicher Abzug nur aus dem letzten Turme gestattet.

Nach Mitscherlich's Einturmbetrieb werden die SO_2 (Schwefeldioxyd) enthaltenden Gase der Schwefelbrenn- oder Schwefelkiesröstöfen in entsprechend weiten Rohren an der Luft gekühlt und treten unter einen im untersten Teil des 18 bis 40 m hohen Turmes angeordneten Rost. Der Turm ist in ganzer Höhe oder in mehreren durch Roste abgeteilten Etagen mit Kalkstein- oder Tuffstücken angefüllt, welche mit kaltem Wasser aus einem über dem Turm angeordneten Gefäss berieselt werden. Das Wasser strömt von oben nach unten, die Gase bewegen sich von unten nach oben. Hierbei wird SO_2 von Wasser absorbirt unter Bildung von schwefliger Säure (H_2SO_3), gleichzeitig wird unter Entwickelung von Kohlensäure der Kalkstein resp. Tuff auf der berieselten Oberfläche zersetzt: $CaCO_3 + SO_2 = CaSO_3 + CO_2$. Die in der ausgebleiten Turmbasis sich ansammelnde, in verbleite Kästen oder Cementreservoire sich ansammelnde Lösung enthält in der Hauptsache $CaSO_3$, H_2SO_3 und Wasser, deren Mengen je nach dem Zuge des Turms, der Beschaffenheit der Rohstoffe, der Wassermenge etc. stark wechseln. An der oberen Oeffnung des Turmes entweichen Stickstoff, Kohlensäure, Luft und bei nicht aufmerksamer Bedienung und ungünstiger Witterung auch Reste von SO_2 (Schwefeldioxyd).

Die Bottichapparate von Ritter-Kellner bestehen aus mehreren terrassenförmig übereinander angeordneten, geschlossenen Gefässen, die auf einem durchlochten Boden auf etwa $^1/_3$ bis $^1/_2$ ihrer Höhe Kalksteinfüllung und auf etwa $^2/_3$ ihrer Höhe Lösungen verschiedener Konzentration resp. Wasser enthalten. Die gekühlten und gewaschenen Ofengase werden in das unterste Gefäss unter den falschen Boden gepresst, durchströmen unter Abgabe eines Teiles des SO_2 an die Wassermasse und Kalkstücke das Gefäss, sammeln sich im oberen Gasraum, durchströmen, von einem entsprechenden Verbindungsrohre unter den durchlochten Boden des weiteren Bottichs geleitet, den Inhalt auch dieses Bottichs und so fort alle übrigen, um als Gemisch von Stickstoff, Kohlensäure und Luft aus einer Oeffnung am Deckel des obersten Bottichs in die Luft zu entweichen. In den oberen Bottich fliesst kaltes Wasser oder eine nebenher gewonnene dünne kalte Lösung zu und durch Verbindungsrohre fällt die Flüssigkeit stetig von einem Bottich in den nächst darunter stehenden. Aus dem untersten Bottich fliesst die Lösung in das Vorratsreservoir.

Digitized by Google

In anderen Bottichapparaten von Dr. A. Frank-Charlottenburg, Ernst Porak-Kienberg und Anderen werden ebenfalls luftdicht geschlossene Bottiche, in denen Kalkmilch durch Rührwerke in Suspension erhalten wird, in ähnlicher Anordnung angewendet. Man vermeidet dabei die unter Umständen in den vorigen Bottichapparaten und in den Türmen eintretende störende Vergipsung des Kalksteins, auch glaubt man andere Vorteile im Betriebe zu gewinnen. Alle Bottichapparate verlangen ein Durchpressen oder ein (weniger empfehlenswertes) Durchsaugen der gewaschenen und gekühlten Ofengase durch die Flüssigkeiten mittelst Pumpen.

Die Unterschiede zwischen dem Mitscherlich-Einturmbetrieb und den Bottichbetrieben sind in die Augen fallend, beide folgen zwar dem, übrigens in der chemischen Industrie schon viel vor Mitscherlich angewendeten Gegenstromprinzip, aber bei ersteren zieht der Gasstrom durch die vom Wasser dünn überzogenen Kalksteine und wird von einzeln herabfallenden Wasser- resp. Lösungstropfen durchschnitten, bei letzteren müssen im Gegensatz hierzu die Gasmassen sich durch die Bodenlochung in Gasströme auflösen und diese sich nach allbekannten physikalischen Gesetzen als Gasblasen durch die Kalksteinschichten, zwischen welchen Flüssigkeit lagert und durch die geschlossene obere Flüssigkeit durcharbeiten.

Verfasser nimmt keinen Anstand, die Unterscheidung Anderer, im ersten Falle von einer Flächenabsorption, im letztern Falle von einer Massenabsorption des Schwefeldioxydes zu sprechen, anzuerkennen. Mitscherlich erhebt ferner den natürlichen Luftzug, ähnlich dem Zuge eines Schornsteins zum Prinzip bei seinem Turmbetrieb, während der Bottichbetrieb das zwar komplizirtere Saugen resp. Drücken der Gase zur Bedingung macht. Ersterer macht sich dadurch bei Herstellung der Lösungen von der Witterung abhängig, während der Bottichbetrieb, von äusseren Einflüssen unabhängig, eine immer gleichbleibende gesetzmässige Durchströmung der Gase erzwingt.

Der hohe Turm steht frei, seine Bedienung und Erhaltung ist schwierig, die Bottichapparate dagegen stehen in einem Fabrikgebäude und sind leichter zugänglich, übersichtlicher und leichter zu bedienen.

Die Erfahrung hat denn auch in der Praxis gezeigt, dass der Turmbetrieb besonders im Sommer oft recht unzuverlässig und an SO_2 verlustbringend ist, dass die Zusammensetzung der Lösungen häufig und in weiten Grenzen wechselt. All dem ist man beim einmal rationell eingerichteten und stets ohne Schwierigkeit durchführbaren Bottichbetrieb nicht ausgesetzt.

Endlich muss anerkannt werden, dass im allgemeinen der Turmbetrieb eine Lösung liefert, die arm an freier schwefliger Säure und reich an Kalk ist. Mitscherlich hat seine Lösungen nicht mit Unrecht doppeltschwefligsaure Kalklösung genannt, während man bei entsprechender Führung mit den Bottichapparaten leicht eine kalkärmere, an Säure reichere Lösung herstellen kann, die man mit gleichem Recht dreifach- oder mehrfach-schwefligsaure Kalklösung nennen kann.

Zusammensetzung der Sulfitkochlösungen. Wie schon hervorgehoben, haben die Sulfitkochlösungen eine merklich verschiedene Zusammensetzung. Herr Professor Dr. August Harpf gibt in seiner Dissertations-Arbeit 1892 verschiedene Analysen von Lösungen, welche in Mitscherlich-Türmen hergestellt sind, so S. 29 dieser Arbeit:

4,5° B 3,397 % Gesamt-SO_2, davon 2,098 % frei, 1,299 % gebunden; es wurden 1,079 % CaO, 0,021 MgO und Eisenoxydul nur qualitativ bestimmt, schliesslich 0,176 SO_3 (als Anhydrid berechnet). Somit berechnen sich

2,098 % freie SO_2	als Bestandteile der Lösung.
2,048 „ Ca SO_3	
0,054 „ Mg SO_3	
0,299 „ Ca SO_4	

Eine in den Kocher auf das gedämpfte Holz gelassene, als Probe wieder aus dem

Digitized by Google

Kocher genommene Lösung zeigte 1,0277 spezifisches Gewicht ∞ 3,8° B und enthielt:

2,275 % SO_2 Gesamt,
1,245 „ „ frei,
1,030 „ „ gebunden,
0,983 „ CaO,
0,015 „ MgO,
0,004 „ FeO,
0,146 „ SO_3.

Aus diesen durch Analyse gefundenen Werten findet sich durch Rechnung neben 1,245 % freiem SO_2 1,888 % Ca SO_3, 0,039 Mg SO_3, 0,008 % Fe SO_3 und 0,248 % Ca SO_4.

Ausserdem wurden 2,561 % Trockensubstanz, 2,297 % Asche, also 0,264 % Verbrennliches (organische Substanz) festgestellt, ein Beweis, dass die Lösung infolge des vorherigen Dämpfens des Holzes organische Bestandteile aufnehmen konnte.

Eine Untersuchung einer anderen Sulfitlösung des Verfassers ergab bei 5° B:

3,360 Gesamt-SO_2,
1,670 gebundene SO_2,
1,690 freie SO_2, ferner
0,090 SO_3,
1,390 Ca O,
0,110 Mg O,
Spur Eisen.

Die Bottichlösungen einer Ritter-Kellnerschen Zellstofffabrik enthielten bei 3,9 bis 4,2° B.

0,865 bis 1,23 % Ca O,
2,66 bis 3,10 „ SO_2,
0,142 bis 0,166 % SO_3.

Sie wurden durch weitere SO_2 Zuführung weiter angereichert auf 5,2—5,3° B und so zur Kochung benutzt mit folgendem Gehalt:

0,920 bis 0,995 % Ca O,
3,87 „ 4,06 „ SO_2,
0,104 „ 0,124 „ SO_3.

Polythionsäuren waren nicht nachweisbar.

Eine Kochlösung dieser Fabrik mit 4 % Gesamt-SO_2 hatte an

0,980 % Ca O
1,120 „ SO_2 gebunden,
2,880 „ SO_2 waren also frei.

Man sieht, dass in diesen Ritter-Kellner-Lösungen über zweimal so viel freie SO_2 enthalten waren, als gebundene, während nach den Dr. Harpf'schen Analysen der freie SO_2-Gehalt nur etwa 20 % höher war, als der gebundene SO_2-Gehalt. Der Verfasser fand hin und wieder die Gehalte von Turmlösungen an freier und gebundener SO_2 gleich hoch.

Von Dr. A. Frank, Charlottenburg, wird die 7° B Lösung einer Zellstofffabrik angegeben:

Gesamt-SO_2 4,35 %,
Freie SO_2 2,35 „
Gebundene SO_2 2,00 %
entsprechend 1,75 % CaO.

Eine andere, in Dr. Frank'schen Apparaten hergestellte Lösungen zeigten:

Gesamt-SO_2 3,254
Freie SO_2 2,382
Gebundene SO_2 0,874, entspr.
0,764 % Ca O.

In dieser Lösung wäre also nahezu viermal so viel freie SO_2 als gebundene SO_2.*)

Gelegentlich einer Abhandlung des Dr. A. Harpf in Dinglers Polyt. Journal 1897 Bd. 304 H. 7 u. 8 über Ernst Porak's Saug-, Wasch- und Druckapparat für Schwefeldioxyd gibt derselbe die Analyse einer Bottichsulfitkochlösung wie folgt:

Gesamt-SO_2 3,608 %,
Freie SO_2 1,928 „
Geb. SO_2 1,680 „ ausserdem
SO_3 0,1048 % entspr.
0,225 % (Ca SO_4 + 2 aq).

Prof. Dr. A. Mitscherlich hat in seiner derzeitigen (1886?) Geheimschrift**) nur von Lösungsstärken nach Graden Baumé gesprochen, es kommen 7,5, 7 etc. ° B. vor.

Mitscherlich sagt an unten verzeichneter Stelle, rechte Spalte 1728, Zeile 15: Eine höhere Konzentration als 7,5° B. ist nicht notwendig, wenn in Scheiben geschnittenes Holz verarbeitet wird, da bei solcher Konzentration der Kocher genügend gefüllt werden kann.

*) Diese Angaben des Herrn Dr. A. Frank-Charlottenburg sind dem Werke „Die Cellulosefabrikation" von Max Schubert, Berlin 1897, entnommen.

**) Man vergleiche Muspratt, Chemie, bearb. von Stohmann u. Karl VI 1717 bis 1739.

Digitized by Google

Mitscherlich spricht an dieser Stelle weiter über] die Verunreinigungen der Turmlösungen als Schlamm etc. Gelbe Teile, deren Bildung unter allen Umständen vermieden werden sollten, beweisen, dass eine sehr starke Sublimation von Schwefel stattgefunden hat, wodurch die Lösung verdorben werden kann. Die Ursache dieser Erscheinung sei auf die Bildung von Polythionsäuren* zurückzuführen.

Den Nachweis dieser schädlichen Säuren führt Mitscherlich folgendermassen:

> Eine Lösungsprobe wird unter Zusatz von schwefelsaurem Kupfer gekocht, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist, dann fügt man etwas Salzsäure zu und kocht von neuem, bis der entstehende helle Niederschlag verschwunden ist. Ist die Lösung klar, so ist sie frei von Polythionsäuren; zeigt sich indes eine schwarze Fällung Schwefelkupfer, so ist die Gegenwart von Polythionsäuren nachgewiesen.

Bei den heutigen Einrichtungen mit hinreichenden Kühlungen, Waschapparaten etc. für die Lösungsbereitung dürfte eine Verunreinigung der Lösungen durch sublimirten Schwefel ausgeschlossen sein.

Sehen wir von den Verunreinigungen unserer im grossen bereiteten Lösungen, welche besonders aus schwefelsauren Salzen bestehen, ab, so können wir deren Hauptbestandteil oder das reine Bisulfit in chemischer Formel schreiben:

$$Ca\ (H\,SO_3)_2 + H_2\,O.$$

Diese Formel stellt also eine Lösung sauren schwefligsauren oder doppeltschwefligsauren Calciums dar.

Nach der Natur der zur Darstellung der Sulfitlösungen verwendeten Kalksteine, Dolomite und Magnesite kann das Calcium teilweise oder auch ganz durch Magnesium ersetzt werden, so dass doppeltschwefligsaures Magnesium allein $= Mg\,(H\,CO_3)_2 + H_2\,O$, oder doppeltschwefligsaures Calcium und doppeltschwefligsaures Magnesium nebeneinander in der Lösung sind. Die letzte Lösung lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix} \frac{a}{n} \\ + \frac{b}{n} \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Ca\ (H\,SO_3)_2 \\ Mg\ (H\,SO_3)_2 \end{matrix} \left.\vphantom{\begin{matrix} \frac{a}{n} \\ + \frac{b}{n} \end{matrix}}\right\} + H_2\,O;$$

wo $a + b = n$ zu sein hätte.

Neuerdings schlägt Dorenfeld-Wolfach vor, einen Teil des Calciums resp. Magnesiums durch Natrium zu ersetzen. Die Zusammensetzung solcher Lösung würde sich dann schreiben lassen:

$$\left.\begin{matrix} \frac{a}{n} \\ + \frac{b}{n} \\ + \frac{c}{n} \end{matrix}\right\} \begin{matrix} (Ca\ H\,CO_3)_2 \\ (Mg\ H\,CO_3)_2 \\ (Na_2\ H\,CO_3)_2 \end{matrix} \left.\vphantom{\begin{matrix} \frac{a}{n} \\ + \frac{b}{n} \\ + \frac{c}{n} \end{matrix}}\right\} + H_2\,O;$$

wo $a + b + c = n$.

Betrachten wir nun die erste einfache Verbindung $Ca\,(H\,SO_3)_2$, so enthält dieselbe zwei Moleküle SO_2 = Schwefeldioxyd. Ein Molekül bildet $Ca\,SO_3$ = Calciummonosulfit, das andere bildet $H_2\,SO_3$ = schweflige Säure.

Die Erfahrung lehrt nun, dass Calciummonosulfit nur in sehr geringen Mengen* in Wasser, dagegen in einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure leicht löslich ist. Wären 1 $Ca\,SO_3$ und $^1/_2\,(H_2\,SO_3)$ in einer Flüssigkeit, so bilden sich:

$$^1/_2\,(Ca\,SO_3) + {}^1/_2\,\{Ca\,(H\,SO_3)_2\} + H_2\,O$$

und es wird das erstere Calciummonosulfit ausfallen. Man kann also sagen: Eine Sulfitlösung muss mindestens soviel freie als gebundene schweflige Säure enthalten.

In den meisten technisch hergestellten Sulfitlösungen ist aber mehr schweflige Säure vorhanden, als der Bisulfitverbindung entspricht; es ist sogar das Bestreben, Lösungen mit möglichst viel schwefliger Säure herzustellen.

Dr. Cl. Winkler fasst diese Sulfitlösungen als eine Auflösung von saurem

* Es sind dies Sauerstoffsäuren des Schwefels, welche im Molekül mehr als 1 Atom Schwefel enthalten, z. B. Dithionsäure $= H_2S_2O_6$, Trithionsäure $= H_2S_3O_6$ etc., und welche leicht in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel zerfallen.

* Nach Weissberg löst Wasser nur 0,0043% Calciummonosulfit.

Digitized by Google

schwefligsaurem Calcium in schwefliger Säure auf.*

Er scheidet den Gesamtgehalt an schwefliger Säure in

a) den Teil, der als Monosulfit vorhanden,
b) den Teil der zur Ueberführung des neutralen in saures Sulfit (Bisulfit) erforderlich,
c) den Teil, der als freie, schweflige Säure vorhanden ist.

Die in der Praxis genannte »freie SO_2« ist gleichbedeutend mit der in der Wissenschaft »neutralisirbare SO_2« genannten, welche in an Calciummonosulfit gebundene und in freie SO_2 zerfällt.

Unsere Calciumbisulfitlösung kann man schreiben:

$$\underbrace{Ca\,SO_3}_{\text{Monosulfit}} + \underbrace{H_2\,SO_3}_{\text{Bisulfit}} + \underbrace{H_2\,SO_3}_{\text{wirklich freie schw. Säure}} + H_2\,O$$

neutralisirbare, in der Praxis freie oder wirksame schweflige Säure.

Man muss diese verschiedenen Bezeichnungen der Wissenschaft und Praxis genau kennen und auseinanderhalten.

Untersuchung der Sulfitlösungen. Die Untersuchung der Sulfitlösungen auf SO_2-Gehalt ist mittelst Jodlösung zuerst von Herrn Dr. A. Frank-Charlottenburg durchgeführt.

Nach Dr. Cl. Winkler: Man lässt 25 ccm der Lösung in einer Pipette aufsteigen, da schon durch Aussaugen der Lösung schweflige Säure entbunden wird, führt sie in einen vorher zur Hälfte mit luftfreiem Wasser gefüllten 500 ccm Kolben über, füllt bis zur Marke auf und mischt gehörig durch.

1) Bestimmung der gesamt-schwefligen Säure. 5 ccm der verdünnten = 0,25 ccm der ursprünglichen Lösung titrirt man nach Zusatz von etwas saurem kohlensaurem Natrium, um eine Verflüchtigung von schwefliger Säure zu vermeiden, unter Zugabe von Stärkelösung mit $\frac{1}{100}$ Jod ($\frac{1}{100}$ Normaljodlösung entält 1,2654 g Jod im Liter).

Angenommen, die Sulfitlösung hätte 1,0435 spezif. Gewicht und es wären 37 ccm $\frac{1}{100}$ Jod verbraucht, so sind in 0,25 ccm der Lösung 37 . 0,00032 = 0,01184 g SO_2 gefunden.

1 l Lösung enthält also 0,01184 . 4000 g = 47,36 g Gesamt-SO_2; 1 l Lösung wiegt 1043,5 g, also 100 g enthalten 4,54 g Gesamt-SO_2.

Die Lösung enthält also 4,54% Gesamt-SO_2.

2) Bestimmung der neutralisirbaren schwefligen Säure. 50 ccm der verdünnten = 2,5 ccm der gleichen ursprünglichen Lösung titrirt man unter Anwendung von Phenolphtaleïn (nicht Methylorange) als Indikator mit $\frac{1}{10}$ Kaliumhydroxyd. (In der Praxis verwendet man $^1/_{10}$ N. Natronlösung.) Angenommen wir hätten 24,00 ccm Kaliumhydroxyd verbraucht, so sind in 2,5 ccm Lösung 24 . 0,0032 = 0,0768 g SO_2 gefunden.

1 Liter = 1043,5 g der Lösung enthält 0,0768 . 400 = 30,72 g neutralisirbarer SO_2; 100 g Lösung enthalten 2,94 g neutralisirbare SO_2, d. h. 2,94 %.

Die Lösung enthält 4,54 — 2,94 = 1,60% SO_2 an Calcium gebunden,
1,60% SO_2 für Bisulfitbildung verbraucht,
1,34% SO_2 frei in der Lösung.

Nach der vorn (S. 120) benutzten Schreibweise hiesse das, die Lösung enthält:

4,54% Gesamt-SO_2,
2,94% freie SO_2,
1,60% gebundene SO_2.

Man nimmt an, dass, abgesehen von dem Kalk, die 2,94% neutralisirbare SO_2 (in der Praxis freie genannt) der chemisch wirksame, die 1,60% gebundene SO_2 der chemisch unwirksame Teil der schwefligen Säure beim Kochprozess des Holzes ist.

Für die Praxis ist es bequemer, wenn man 10 ccm Lösung nimmt, auf 1000 ccm = 1 Liter verdünnt und hievon 10 ccm = 0,1 ccm unverdünnte Originallösung anwendet; man braucht dann nicht umzurechnen, sondern hat nur die gefundenen ccm $\frac{1}{100}$ Jodlösung mit 32 zu multipliziren

* Massanalyse Dr. Cl. Winkler. Freiberg, J. G. Engelhardt'sche Buchhandlung 1888, S. 97.

Digitized by Goog

Bei Bestimmung der neutralisirbaren SO_2 müssten dann selbstverständlich 100 ccm der verdünnten Lösung genommen werden.

Vielfach wird es auch für praktischer gehalten und ist mit den Gehalts-Bestimmungen der Natron- und Sulfatlaugen übereinstimmend, den Gehalt an schwefliger Säure, statt in Prozenten, in Grammen pro Liter anzugeben.

Die von Dr. Cl. Winkler als Beispiel aufgeführte Lösung enthält in 1 l:

47,36 g Gesamt-SO_2,
30,72 g freie SO_2,
16,64 g gebundene;
oder 16,64 g an Calcium gebundene,
16,64 g für Bisulfitbildung,
14,08 g frei.

Darstellung der $^1/_{100}$ Normaljodlösung. Umsublimirtes Jod (Jodumresublimatum des Handels) wird im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur einer Trocknung über Schwefelsäure unterworfen und 1,2654 g im verschliessbaren Wiegegläschen aufs sorgfältigste abgewogen. Dieses Jod spült man mit 50—100 ccm Wasser schnell in einen Literkolben mit Glasstopfen, fügt 2—3 g reines Jodkalium zu und lässt bei öfterem gelindem Umschwenken des Kolbens die Lösung kühl stehen, bis sich die Lösung in etwa 24 Stunden vollzogen hat. Dann verdünnt man bis zur Marke und bewahrt die Lösung in einer Flasche mit Glasstopfen auf.

Stärkelösung. Dieselbe soll klar und frei von klumpigen Teilen sein. Ein besonderes Präparat „lösliche Stärke", das sich ohne Schwierigkeit lösen lässt, kann von chemischen Fabriken bezogen werden.

Saures kohlensaures Natrium in Lösung. 50 g des käuflichen reinen Salzes werden in Wasser kalt gelöst und auf 1 l verdünnt.

In der Praxis titrirte und titrirt man vielfach die Lösungen mit $^1/_{10}$ Normal Jodlösung. 25 ccm der Lauge werden genau auf 250 ccm verdünnt. 10 ccm verdünnte = 1 ccm der unverdünnten Lösung werden mit $^1/_{10}$ N. Jodlösung unter Zusatz von Stärkelösung titrirt. Angenommen, es wären 9,5 ccm Jodlösung bis zum Eintritt der Blaufärbung verbraucht, so sind (für den Vergleich in der Praxis damals als genau genug betrachtet)

9,5 . 0,32 = 3,04% Gesamt-SO_2

in der Lösung.

Die freie (neutralisirbare) SO_2 wird aus der gleichen verdünnten Lösung durch Titriren mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge und Phenolphtaleïn als Indikator bestimmt. Angenommen, es wären 6 ccm $^1/_{10}$ N. Natronlauge verbraucht, so sind

6 . 0,32 = 1,92 % freie SO_2

in der Lösung.

Da $^1/_{10}$ N. Jod nicht nur viel teurer, sondern auch viel weniger haltbar ist als $^1/_{100}$ N. Jod, so sollte man im täglichen Gebrauche nur letzteres benutzen.

Beide Titrirungen lassen sich nach Dr. Höhn nacheinander mit einer Probe vornehmen.

Zunächst werden 10 ccm Lösung auf 100 ccm verdünnt, davon 10 ccm verdünnt = 1 ccm unverdünnt mit $^1/_{10}$ N. Jod unter Zusatz von Stärkelösung titrirt. Sind wieder 9,5 ccm $^1/_{10}$ Jodlösung verbraucht, so sind

9,5 . 0,32 = 3,04% Gesamt-SO_2

in der Lösung.

Die titrirte Flüssigkeit ist blau gefärbt und es hat sich Jodwasserstoffsäure gebildet; man entfärbt die Flüssigkeit durch einige Tropfen unterschwefligsaurer Natronlösung, fügt einige Tropfen Phenolphtaleïn zu und titrirt mit $^1/_{10}$ N. Natronlauge bis zum Eintritt der Rotfärbung. Bei dieser Zurück-Titration hat man 1) die gebildete Jodwasserstoffsäure = der Anzahl der verbrauchten ccm Jod, 2) die gebildete freie Schwefelsäure zu neutralisiren. Sind 15,5 ccm $^1/_{10}$ N. Natron verbraucht, so sind (15,5 — 95) . 0,32 = 6 . 0,32 = 1,92% freie SO_2 in der Originallösung, oder wie gewöhnlich in der Praxis geschrieben:

3,04% Gesamt-SO_2
1,92% freie SO_2
1,12% gebundene SO_2

Haben wir mit einer reinen Calciumsulfitlösung zu thun, so kann man den CaO-Gehalt ausrechnen

Ca O : SO_2 = 56 : 64 = 7 : 8.

Sehen wir von dem Gehalt an schwefelsaurem Kalk in der Sulfitlösung ab, so ist

Digitized by Google

in obigem Falle $1{,}12 \cdot \frac{7}{8} = 0{,}98\%$ Ca O in der Lösung (an SO_2 gebunden) vorhanden. Weiss man, dass $^2/_3$ Kalk und $^1/_3$ Magnesia in der Lösung enthalten sind, so ist zu berücksichtigen, dass sich verhalten Mg O : SO_2 = 40 : 64 = 4 : 8 . $^2/_3$ Ca O : $^1/_3$ Mg O : $^2/_3$ SO_2 = 2 . 7 : 1 . 5 = 3 . 8 = 14 : 5 : 24; demnach $\frac{14}{24}$ 1,12 = 0,653% Ca O und $\frac{5}{24}$ 1,12 = 0,233 Mg O.

Eine andere Untersuchungs-Methode schlägt Dr. E. Streeb* vor und dieselbe dürfte inzwischen auch in den Zellstoffabriken eingeführt sein.

Dr. Streeb braucht zur Lösungs-Untersuchung nur eine 1%ige Natronlauge, als Indikator eine Lösung von $^1/_2$ g Methylorange und $^1/_2$ g Phenolphtaleïn** im l, eine 30 ccm Bürette und eine 10 ccm Pipette.

Es werden 10 ccm Lösung mit der Pipette in ein Becherglas oder eine Porzellanschale, worin sich etwas Wasser befindet, gebracht und ein Tropfen des Indikators zugesetzt. Man lässt von der Natronlauge am besten aus einer Ab- und Zuflussbürette mit selbstthätiger Nullpunkteinstellung zufliessen, bis das Orange in Gelb umschlägt. Es ist dies der Moment, wo sich die freie SO_2 der Lösung in Natriumbisulfit = Na H SO_3 umgebildet hat, welches gegen Methylorange sich neutral verhält. Der Uebergang von Orange in Gelb ist nicht auffallend, aber bei einiger Uebung doch gut zu erkennen. Die abgelesene Zahl verbrauchter ccm Natronlauge sei a. Bei weiterem Zusatz von Natronlauge wird auch die halbgebundene SO_2 gesättigt, es entsteht Ca SO_3 und Na_2 SO_3 und in diesem Zustande reagiert die Lösung gegen Phenolphtaleïn neutral, das Rot des letzteren tritt zur Wirkung und dies tritt sehr deutlich in die Erscheinung, indem Gelb wieder in Orange übergeht. Die nun abgelesene Zahl sei b.

Man erhält dann den Prozentgehalt der Lauge an:

gesamter SO_2 = (b — a) . 0,16
sog. freier „ = b . 0,08
sog. geb. „ = (b — 2a) . 0,08
Ca O „ = (b — 2a) . 0,07.

Es wird für alle Fälle genügen, die freie und gebundene SO_2 zu berechnen, also z. B.:

a = 10,4 , b = 36,2
sog. freie SO_2 = 36,2 . 0,08 = 2,896%
sog. geb. SO_2 = 15,4 . 0,08 = 1,232%
Gesamt-SO_2 = 25,8 . 0,16 = 4,128%
Ca O-Gehalt = 15,4 . 0,07 = 1,078%

Die Resultate stimmen mit unter gleichen Bedingungen und genau ausgeführten jodometrischen Bestimmungen vollständig überein und zeigten auch bei der Ausführung durch Arbeiter, selbst bei Nacht, keine wesentlichen Unterschiede.

Sämtliche Operationen bei Untersuchung des SO_2-Gehaltes der Sulfitlösungen sollten möglichst rasch ausgeführt werden. Keinesfalls dürfen die Proben längere Zeit in offenen Gefässen stehen bleiben, da die freie SO_2 sich leicht verflüchtigt und man zu niedere Resultate findet.

Anmerkung. Dr. A. Frank hat vorgeschlagen, zum Nachweis kleinster Mengen SO_2 sich des jodsauren Kalium-Stärkepapiers zu bedienen. 2 g Stärke in 100 ccm Wasser gekocht, $^1/_2$ g jodsaures Kalium (nicht Jodkalium), in wenig Wasser gelöst, dazugethan und Filtrirpapier darin getränkt und getrocknet. Vor der Prüfung einer Flüssigkeit auf SO_2 feuchtet man das Reagenspapier mit 1% Salzsäure an. Färbt sich das Papier beim Eintauchen blau, so ist SO_2 in der zu prüfenden Flüssigkeit.

3) Schwefelsäurebestimmung. Man kocht 10 ccm der Kochlösung mit reiner Salzsäure bis alle schweflige Säure ausgetrieben ist und versetzt die noch heisse Flüssigkeit mit einer Chlorbarium = Ba Cl_2 lösung; bei Vorhandensein von Schwefelsäure fällt Bariumsulfat = Ba SO_4 aus, man lässt erkalten, 12 Stdn. absitzen, filtrirt, trocknet, verbrennt, glüht, lässt im Exsicator erkalten, und wägt als Ba SO_4, $\frac{80}{233}$ ∞ $^1/_3$ des gefundenen Gewichtes ist der SO_3-Gehalt in 10 ccm der Lösung.

4) Eisen- und Thonerdebestimmung. Man kocht 10 ccm mit reiner Salzsäure bis die schweflige Säure

* Wochenblatt Jg. 1894, S. 2197.

** Beides kann von Dr. Bender und Dr. Hobein, München, bezogen werden.

Digitized by Google

ausgetrieben ist, setzt, um das Eisen zu oxydiren, Salpetersäure oder chlorsaures Kali oder Brom zu, kocht bis das K Cl O_3 zersetzt, oder das Brom ausgetrieben ist und fügt dazu Ammoniak. Es fällt Eisen und Thonerde aus, welche abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und in Salzsäure wieder aufgenommen werden, im übrigen verfährt man mit der salzsauren Eisen- und Thonerdelösung; wie bei der Untersuchung der Kalksteine, S. 117 unten 4. und S. 118 oben 5.

5) **Kalkbestimmung.** Das bei der Eisen- und Thonerdebestimmung gewonnene Filtrat wird mit oxalsaurem Ammon versetzt und gekocht; dann wird filtrirt, gut ausgewaschen, getrocknet und unter Anwendung eines Gebläses scharf ausgeglüht und als Ca O gewogen.

6) **Magnesiabestimmung.** Man kocht wieder eine, je nach dem vermuteten Mg O-Gehalt bemessene Menge der zu untersuchenden Kochlösung mit Salzsäure, bis die SO_2 ausgetrieben ist, fällt den Kalk mit Ammoniak und oxalsaurem Ammon und verfährt mit dem Filtrat wie unter 3. S. 117.

Verfasser fand in einer Turmlösung v. 5° B.:

1)	Gesamt SO_2	3,56%
2)	Neutralisirbare (freie) SO_2	1,84%
	somit geb. SO_2	1,72%
3)	SO_3	0,09%
4)	Eisen und Thonerde	Spur
5)	Ca O	1,39%
6)	Mg O	0,11%.

Um über die Verschiedenheit der Zusammensetzung unserer im Fabrikbetriebe hergestellten Lösungen ein Bild zu geben, sei folgende Tabelle mitgeteilt:

Tabelle XII. Untersuchungen von Sulfitlösungen.

No.	Mitgeteilt von	Stärke ° B	SO_2-Gehalt in Prozent			SO_3-Gehalt in Prozent	% Ca O	% Mg O	% Fe O
			Gesamt	frei	gebunden				
1	Prof. Dr.	3	1,826	1,128	0,698	—	—	—	—
2	A. Harpf	3,5	2,086	1,289	0,797	—	—	—	—
3	„	4	2,404	1,457	0,947	—	—	—	—
4	„	4,5	3,397	2,098	1,299	0,176	1,079	0,021	Spur
4a	„	„	2,792	1,755	1,037	—	—	—	—
5	„	5	3,064	1,872	1,192	—	—	—	—
6	„	5,5	3,485	2,138	1,347	—	—	—	—
7	„	6	3,816	2,251	1,565	—	—	—	—
8	Prof. Kirchner	4,5	3,240	2,151	1,089	0,076	1,006	—	—
9	„	5	3,560	1,840	1,720	0,090	1,390	0,11	Spur
10	„	5,3	3,390	1,760	1,630	-	1,420	—	—
11	„	5,8	4,230	2,540	1,690	0,089	1,480	—	—
12	—	5	4,130	3,104	1,026	—	0,898	—	—
13	—	„	4,000	2,880	1,120	—	0,980	—	—
14	—	„	3,960	2,897	1,063	—	0,930	—	—
15	—	„	3,950	2,916	1,034	—	0,905	—	—

Hierzu sei bemerkt, dass die Lösungen 1 bis 11 Turmlösungen, 12 bis 15 aber Bottichlösungen (ähnlich dem Ritter-Kellner'schen Terassenapparat) sind.

Ueber die Herstellung, den Wert und den Herstellungspreis der Sulfitlösungen aus Schwefel und aus Pyriten, sowie über die aushilfsweise Mitverwendung käuflicher flüssiger SO_2 soll in einem späteren Kapitel ausführlich die Rede sein.

Aufbewahrung der Lösungen. Die Sulfitlösungen sollten, wie es bei den SO_2-reicheren Ritter-Kellner'schen Lösungen auch meist geschieht, unter Luftabschluss aufbewahrt werden; wenn auch das Abgeben von SO_2 an die Luft nur in geringen

Digitized by Google

Mengen vor sich geht, so ist doch jeder Verlust an SO_2 nach Möglichkeit zu vermeiden. Auf die Arbeiter, Maschinen, Kocher etc., und auf die Vegetation der Umgebung üben besonders die etwa bei der Lösungsbereitung nicht absorbirten Säure-Gase einen schädigenden Einfluss.

Die vor jetzt etwa 20 Jahren vielfach ausgeführten Lösungsvorratsbottiche und Kästen von Holz mit innerem Bleibelag haben viele Bleireparaturen durchzumachen und sind, wie Verfasser mehrfach sich überzeugte, teilweise schon im Verfall begriffen. Die zum Teil in den Erdboden versenkten Cementvorratsbassins, sofern sie in Böden und Seitenwänden solid aufgemauert und mit möglichst säurefestem, fein geglättetem Cement ausgekleidet sind, dürften gegenüber den verbleiten Holzgefässen auf die Dauer den Vorzug verdienen, wenn ihr Herstellungspreis sich auch augenblicklich höher stellt. Von erfahrener Seite wird die Verbleiung der Cementbassins sehr empfohlen.

In neuerer Zeit verwendet man auch Holz- und Eisenbehälter, die innen vollständig mit Asphalt ausgekleidet werden.

Leckagen der Lösungsvorratsgefässe, seien sie nun aus Holz und Blei oder aus Cement, müssen nicht nur wegen der eintretenden immerwährenden Verluste, sondern auch wegen der dadurch herbeigeführten Verderbnis der Grundwässer sowie der Schädigung der Gebäude-Grundmauern unbedingt vermieden werden.

Nachträge zu den Preisen der Schwefelkiese.

Bei Umfragen nach heutigen (Juni 1900) Preisen der Schwefelkiese schreiben mir:

Dr. A Der Preis ab Werk ist heute 1,20 Mk. qro 100 kg, da nun für Mittel- 80 Pfg. Fracht hinzukommen, würden 100 kg sich auf 2 Mk. franco Cellulosefabrik stellen.

Grube B. Die Kiese stellen sich im mittleren Deutschland auf ca. 2 Mk pro 100 kg frei Fabrik. Der erwähnte Preis von Jurisch (S. 114 r. Sp. unten) 8,23 Mk., die Tonne beruht jedenfalls auf einem Irrtum. (Bezieht sich, wie aus nachfolgendem ersichtlich, auf den Preis ab Grube. Der Verf.)

Direktor C. Es ist ganz natürlich, dass die Schwefelkiespreise verschieden sind. Es sprechen dabei mit

1) der Schwefelgehalt und die Gutartigkeit beim Rösten,
2) die etwa zu gewinnenden Nebenprodukte, z. B. Kupfer, Zink und Eisen,
3) die Lage der Fabrik zu den Fundstätten (Fracht) und
4) die Grösse des Bezuges.

Westfälische Kiese mit ca. 42% geben Schwefel höchstens 36% Ausbeute, da bei guter Arbeit immer noch 2% Verlust entstehen und 4% im Abbrand bleiben, er kostet heute ohne Fracht 76—80 M. pro 10000 kg. Die aus 100 kg Kies erzielbaren 36 kg Schwefel kosten ca. M 1,50 und somit 100 kg Schwefel 4,20 M.; vor einigen Jahren waren 10000 kg 2 bis 3 M. billiger. Für gewöhnlich darf man nur auf unter 36% Ausbeute und noch höhere Einkaufspreise rechnen. Bei diesem Preise ist der Wert des Abbrandes nicht berücksichtigt. Schwefel von Span. Kies kommt etwas höher zu stehen, wenn der wertvolle kupferhaltige Abbrand verwertet werden kann, bedeutend höher, wenn letzteres nicht der Fall ist. Portugisischer Kies, der kein Kupfer und kein Zink enthält, stellt sich, da der Abbrand zur Verhütung gut verwendbar ist, nur wenig teurer als westfälischer Kies.

Zum Schwefel- und Schwefelkiesverbrauch.

Die Firma L. F. Fricke, Hamburg, Burghof hat festgestellt, dass 32 deutsche Sulfitzellstofffabriken sicilianische Schwefel verbrauchen, und zwar im Jahre etwa 15000 t. Nehmen wir für Herstellung von 1000 kg tr. Stoff etwa 110 kg Schwefelverbrauch an, so werden von diesen Fabriken 136000 t Cellulose jährlich erzeugt; nimmt man 350000 t Gesamtcelluloseproduktion pro Jahr in Deutschland an, wovon 25000 t Natronstoff, so erzeugen weitere 33 Schwefelkies verwendende Fabriken etwa 190000 t Cellulose unter Aufwendung von 21000 t Schwefel aus etwa 60000 t Schwefelkies im Jahre. Von den letzten 190000 t Cellulose, die vielleicht etwas hoch erscheinen, fertigt »Waldhof«

Digitized by Google

allein 45—50000 t Cellulose jährlich; es bleiben daher nur 145—140000 t auf 32 Fabriken jährlich.

Die Chlorkalklösungen.

Nach dem II. E. S. 150 von Prof. Dr. Bornemann Gesagten entspricht Chlorkalk der chemischen Formel:

$$Ca\ Cl\ (O\ Cl) + H_2\ O$$

Nach derselben sollte der Chlorkalk 48,89% Chlor enthalten; wegen der Beimengungen des Kalkes = Ca O ist das erreichbare Maximum nur 43% Chlorgehalt und der beste Chlorkalk des Handels dürfte nur 39 bis 41% Chlor enthalten.

Für gewöhnlich hat man im Handel Chlorkalk von 100° = 31,78% Cl. oder von 110° = 34,95% Cl.

Wegen Darstellung, Wirkungsweise, Säurezugabe und Antichlor sei auf die erwähnte Arbeit genannten Verfahrers II. E. dieses Werkes S. 149/52 und spätere Ausführungen verwiesen.

XIII. Tabelle. Gehalt des wirksamen Chlors und des zur Lösung von einem Liter Chlorwasser nötigen Chlorkalkes von 35% Chlorgehalt. Temp. 15° C.

Sp. G.	Grade Baumé	Twaddle	g wirks. Chlor à l.	g Chlorkalk v. 35% fr. Chlor à l.
1,007	1	1,4	3,78	10,60
1,014	2	2,8	7,92	22,63
1,022	3	4,4	12,55	35,85
1,029	4	5,8	16,79	48,00
1,037	5	7,4	21,75	62,00
1,045	6	9,0	26,62	76,00
1,052	7	10,4	31,25	89,15
1,060	8	12,0	35,81	102,30
1,067	9	13,4	40,75	116,40
1,075	10	15	45,70	130,50
1,083	11	16,6	51,50	147,14
1,091	12	18,2	56,50	161,42
1,100	13	20	61,50	175,70
1,108	14	21,6	69,70	199,10
1,116	15	23,2	77,90	222,50

Vorstehende Tabelle soll nur einen Anhaltspunkt für Bestimmungen in der Praxis geben, sie macht keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit. Diese ist durch die chemische Analyse zu erzielen.

Uebrigens begnügt man sich in der Praxis meist damit, den Gehalt des Chlorkalkes an wirksamem Chlor zu bestimmen und darnach den Gehalt der Lösungen in den Vorratskästen, deren Inhalt man genau ausmisst, auszurechnen.

Die Auflösung des pulverförmig in den Handel kommenden Chlorkalks geschieht in eisernen, durchlochten drehbaren Eisentrommeln mit darin befindlichen Eisenkugeln oder man lässt den Chlorkalk mit Wasser durch einen Steinmahlgang gehen, oder man löst den Inhalt ganzer Fässer auf einmal in einem Eisen- oder Cementbottich mit Rührwerk auf. Nach Erfahrung des Verfassers erreicht man auch in letztem Falle durch langes gründliches Rühren des Ansatzes eine gute Ausnützung des Chlorkalkes.

Nach der mechanischen Behandlung muss man der Lösung Zeit lassen, sich vollständig zu klären und nur das Klare in die Vorratsbehälter für die Bleichlösung ablassen.

Der Vorrat an Chlorkalklösungen sollte in durchaus dichten Eisen- oder Cementbassins aufbewahrt werden und alle

Digitized by Google

genannten Gefässe sind zur Vermeidung eines Verschmutzens und von Unfällen solid und fugenfrei abzudecken oder zu überwölben.

Die Stärke, in der man die Chlorkalklösungen herstellt, schwankt je nach der Art des Zellstoffs, dem Holländereintrag und der Bleichmethode in ziemlich weiten Grenzen, doch dürften Stärken von 3—7° B die gebräuchlichsten und angemessene sein.

Es kommt beim Ansetzen von Chlorwasser vor allem darauf an, dass die kleinen Klümpchen des Chlorkalkes gut zerkleinert werden. Chlorkalklösungen müssen, wie schon gesagt, gut abgeklärt sein. Mit trübem Chlorwasser gebleichte Stoffe sind dem Vergilben stark ausgesetzt wegen der in den Lösungen schwebenden Kalkteilchen. Dann aber ist auch dem Aussüssen des Chlorkalkes alle Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Der Schlamm eines Kastens enthielt vor dem Aussüssen 17,11 g Cl im l. Es handelte sich um eine Schlammmenge von 8,97 cbm = 9956 kg; dieser enthielt also 153,37 kg Cl = 479 kg Chlorkalk von 32% Cl-Gehalt. Nach dem Aussüssen 2,20 g Cl im l bei einer Menge von 7,5 cbm = 7950 kg, welche 16,5 kg Cl = 51,5 kg Chlorkalk von 32% Cl-Gehalt hatten. Es waren also das wirksame Chlor von 427,5 kg Chlorkalk durch das Aussüssen zurückgewonnen!

Der Chlorkalk wird meist in französischen (Gay-Lussac-) Graden gehandelt und sei zur Orientirung die Tabelle XIV mitgeteilt, welche die Ablesung des Chlorgehaltes in Prozenten zu den Graden ermöglicht.

Französische oder Gay-Lussac-Grade bedeuten die Anzahl Liter Chlorgas von 0° Temperatur und 760 mm Druck (Quecksilbersäule), welche 1 kg des Chlorkalkes entwickeln kann.

Untersuchung des Chlorkalkes auf wirksames Chlor.

Probeziehen. Man bohrt mit einem Zentrumbohrer in eine Anzahl Fässer der Sendung Löcher von 2—2½ cm Durchmesser bis an das Verpackungspapier, entfernt die Holzspäne, stösst mit einem etwas kleineren Löffelbohrer bis in die Mitte des Fasses und zieht so vorsichtig aus jedem Fass eine Probe, die man sofort in ein grosses luftdicht verschliessbares Probenglas sammelt und gründlich durchschüttelt. (Die Fässer werden durch Korke oder gut passende Holzstopfen wieder dicht verschlossen.)

Tabelle XIV. Vergleichung des Prozentgehaltes an bleichendem Chlor mit den französischen (Gay-Lussac-) Graden.

G-L-Grade	% Chlor	G-L-Grade	% Chlor	G-L-Grade	% Chlor
63	20,02	85	27,01	107	34,00
64	20,34	86	27,33	108	34,32
65	20,65	87	27,65	109	34,64
66	20,97	88	27,96	110	34,95
67	21,29	89	28,28	111	35,27
68	21,61	90	28,60	112	35,59
69	21,93	91	28,92	113	35,91
70	22,24	92	29,23	114	36,22
71	22,56	93	29,55	115	36,54
72	22,88	94	29,87	116	36,86
73	23,20	95	30,19	117	37,18
74	23,51	96	30,51	118	37,50
75	23,83	97	30,82	119	37,81
76	24,15	98	31,14	120	38,13
77	24,47	99	31,46	121	38,45
78	24,79	100	31,78	122	38,77
79	25,10	101	32,09	123	39,08
80	25,42	102	32,41	124	39,40
81	25,74	103	32,73	125	39,72
82	26,06	104	33,05	126	40,04
83	26,37	105	33,36	127	40,36
84	26,69	106	33,68	128	40,67

Die Chlorkalkmuster muss man an einem dunklen und kühlen Orte verwahren und möglichst bald analysiren.

Untersuchung. Penot's Methode nach Lunge. Man wägt 7,100 g des gut gemischten Chlorkalkmusters ab, zerreibt dies in einem Porzellanmörser, dessen Schnauze unten etwas eingefettet ist, mit wenig Wasser zu einem völlig gleichmässigen zarten Brei, verdünnt mit mehr Wasser, spült das Ganze in einen Literkolben, verdünnt bis zur Marke und pipettirt für jede Probe nach gutem Umschütteln des Kolbens 50 ccm = 0,355 g Chlorkalk in ein Becherglas. Hierzu lässt man

Digitized by Google

unter fortwährendem Umschwenken alkalische Zehntelnormal-Arsenlösung* laufen, bis man nicht mehr sehr weit von der zu erwartenden Grädigkeit entfernt ist. Dann bringt man (mit einem spitzen Glasstab) ein Tröpfchen des Gemisches auf ein Stück Filtrirpapier, das mit einer etwas Jodkalium haltigen Stärkelösung** angefeuchtet ist. Je nach der Tiefe der entstehenden blauen Farbe (bei ganz grossem Ueberschusse an Chlor wird der Fleck braun) setzt man wieder mehr oder weniger Arsenlösung zu und wiederholt das Tüpfeln, bis das Reagenspapier nur noch kaum merklich oder gar nicht gebläut wird. Jedes Cubikcentimeter der Arsenlösung zeigt 1% bleichendes Chlor an.

Haltbarkeit der Chlorkalklösungen. Verschiedene in- und ausländische Chemiker haben an der Frage nach der Haltbarkeit der Chlorlösungen gearbeitet; darnach ist eine Chlorkalklösung unter gewöhnlichen Temperaturen und bei Abschluss des Lichtes auf einige Wochen haltbar. Nach Untersuchungen des engl. Chemikers Clayton Beadle soll sich aber bei mehr als sechs Wochen Aufbewahrung eine Chlorkalklösung unter Veränderung der Farbe und rascher Verringerung des Chlorgehaltes zersetzen, wobei eine Verflüchtigung freien Chlors, oder eine Entwickelung unterchloriger Säure eintreten soll. Diese Veränderung kann bei höheren Temperaturen viel früher eintreten. Es wird von Beadle noch gewarnt, Reste der Chlorkalklösungen in Vorratsbassins längere Zeit stehen zu lassen und frische Lösungen dazu zu leeren, da die Gefahr vorliegt, dass die zugefügte frische Lösung durch verdorbene Lösungsreste schnell zersetzt, oder doch deren Zersetzung befördert wird. Im allgemeinen sind die Gründe der Zersetzung der Chlorlaugen noch zu wenig erforscht. Man weiss nichts Bestimmtes über den Einfluss des Lichtes, der Wärme, der Luft, ebenso ob eine starke oder schwache Lösung haltbarer ist.

Andere Bleichmittel der Zellstoffe. Kochsalzlösung Na Cl + H_2 O kann durch den elektrischen Strom unter Austreiben des Wasserstoffes = H des Wassers = H_2 O in eine Na Cl O = unterchlorigsaures Natron enthaltende Lösung umgewandelt werden. Diese Lösung ist von Hermite, Dr. C. Kellner u. a. zum Bleichen von Zellstoffen benützt und verhält sich dabei ganz ähnlich wie die Chlorkalklösung. Näheres über elektrisches Bleichverfahren wird später folgen.

Wasserstoffsuperoxyd = H_2 O_2, Natriumsuperoxyd = Na O und übermangansaures Natron oder Natriumpermanganat = Na Mn O_4 sind ebenfalls wirksame, jedoch für Zellstoffe (nach Wissen des Verfahrers) nicht angewendete Mittel.

Da in diesem Werk und in der Litteratur der Papierindustrie bei Wiedergabe fremdländischer Artikel ausser Baumé-Graden auch Densigrade (Frankreich) und Twaddle-Grade (England und Amerika) vorkommen, so sei folgende Vergleichstabelle XV. (s. S. 130) dieser Araeometergrade und der entsprechenden spezifischen Gewichte zugefügt.

Diese Tabelle kann man auch benutzen, um nicht darin vorkommende ganze D Grade oder T in B umzurechnen, z. B.: wie viel Grade Baumé sind 121° T? Differenz 123 — 119,4 = 3,6° T, also 1° B = 3,6° T demnach, da 121 — 119,4 = 1,6° T. Es entsprechen $1{,}6° \text{ T} = 1 \frac{1{,}6}{3{,}6} = \frac{4}{9}$ = 0,44° B; somit 121° T = 54,44° B. Ebenso findet man: 121° T = 60,50° D und 51° D = 102° T = 48,75° B.

* Man vergleiche II. E. S. 152 linke Spalte. Chemisch reine, arsenige Säure As_2 O_3 wird einige Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, genau 4,950 g abgewogen, mit 10 g reinem Natron bicarb. und ca. 200 g Wasser bis zur völligen Auflösung gekocht nach Zufügung von noch 10 g doppeltkohlens. Natron erkalten gelassen und auf 1 l verdünnt.

** Das Jodkaliumstärkepapier bereitet man sich nach Cl. Winkler aus bestem weissem Schreib- und Druckpapier, indem man es durch mit wenig Jodkalium versetzte Stärkelösung zieht, trocknet, in Streifen schneidet und in einer dichtschliessenden Glasbüchse aufhebt.

XV. Tabelle. Vergleich verschiedener Araeometergrade.
1) Baumé-Grade als Einheit, geschr. B.
D = Densigraden, T = Twaddle-Grade in England allein gebräuchlich.

Spec. Gew.	D	T	B	Spec. Gew.	D	T	B	Spec. Gew.	D	T	B
1,007	0,7	1,4	1	1,190	19,0	38,0	23	1,453	45,3	90,6	45
1,014	1,4	2,8	2	1,200	20,0	40,0	24	1,468	46,8	93,6	46
1,022	2,2	4,4	3	1,210	21,0	42,0	25	1,483	48,3	96,6	47
1,029	2,9	5,8	4	1,220	22,0	44,0	26	1,498	49,8	99,6	48
1,037	3,7	7,4	5	1,231	23,1	46,2	27	1,514	51,4	102,8	49
1,045	4,5	9,0	6	1,241	24,1	48,2	28	1,530	53,0	106,0	50
1,052	5,2	10,4	7	1,252	25,2	50,4	29	1,546	54,6	109,2	51
1,060	6,0	12,0	8	1,263	26,3	52,6	30	1,563	56,3	112,6	52
0,067	6,7	13,4	9	1,274	27,4	54,8	31	1,580	58,0	116,0	53
1,075	7,5	15,0	10	1,285	28,5	57,0	32	1 597	59,7	119,4	54
1,083	8,3	16,6	11	1,297	29,7	59,4	33	1,615	61,5	123,0	55
1,091	9,1	18,2	12	1,308	30,8	61,6	34	1,634	63,4	126,8	56
1,100	10,0	20,0	13	1,320	32,0	64,0	35	1,652	65,2	130,4	57
1,108	10,8	21,6	14	1,332	33,2	66,4	36	1,671	67,1	134,2	58
1,116	11,6	23,2	15	1,345	34,5	69,0	37	1,691	69,1	138,2	59
1,125	12,5	25,0	16	1,357	35,7	71,4	38	1,711	71,1	142,2	60
1,134	13,4	26,8	17	1,370	37,0	74,0	39	1,732	73,2	146,4	61
1,142	14,2	28,4	18	1,383	38,3	76,6	40	1,753	75,3	150,6	62
1,152	15,2	30,4	19	1,397	39,7	79,4	41	1,774	77,4	154,8	63
1,162	16,2	32,4	20	1,410	41,0	82,0	42	1,796	79,6	159,2	64
1,171	17,1	34,2	21	1,424	42,4	84,8	43	1,819	81,9	163,8	65
1,180	18,0	36,0	22	1,438	43,8	87,6	44	1,842	84,2	168,4	66

Digitized by Google

Die Zellstofffabrikation.

Allgemeines.

Dieser Abschnitt behandelt die Methoden, aus unseren Getreidestroh- und Holzarten einen Hauptbestandteil derselben, die Zelle, den Zellstoff oder die Cellulose in möglichst reinem Zustande frei zu legen. Mit Ausnahme der Baumwolle, welche als Samenhaare oder als natürliche Einzelzellen aus fast chemisch reiner Cellulose besteht, enthalten alle Vegetabilien wie Leinen, Hanf, Stroh und Holz, neben Cellulose noch eine grosse Anzahl anderer organischer und anorganischer Stoffe. Die Nichtcellulose fasst man unter dem Sammelnamen »Inkrusten, Inkrusterien, oder inkrustirende Substanz« zusammen.

Sehen wir von den anorganischen Bestandteilen der Rohpflanzenkörper ab, welche in Menge und Art sehr verschieden sind und durch Veraschung und Analyse genauer bestimmt werden können, so wird der organische Teil der inkrustirenden Substanzen gewöhnlich auch unter dem Namen »Ligninstoffe« (meistens nur bei Holz so genannt) zusammengefasst, deren sehr komplizirte und wechselnde chemische Zusammensetzung noch wenig erkannt und untersucht ist.

So viel steht fest, dass die Zusammensetzung vieler Pflanzensubstanzen in den verschiedenen Vegetationsstadien sehr verschieden ist und dass zur Zeit der Samenreife der Gehalt der einjährigen Pflanzen wie Lein, Hanf, Stroh etc. an Rohfaser am bedeutendsten ist. Mit dem für die Papierfabrikation wichtigsten Gehalt an Cellulose wächst aber wahrscheinlich auch die Menge der inkrustirenden Substanzen.

Es besteht aber zwischen Lein und Hanf einerseits, Stroh und Holz andererseits ein wesentlicher Unterschied insofern, als bei ersteren in den Bast-Zellen (vergl. Rohstofflehre II. A. S. 64, 70, 39 u. 46) fast reiner Zellstoff oder Cellulose enthalten ist, die Inkrusterien in den Verbindungssubstanzen der sog. Zwischenlamellen der Bastzellgewebe vorwiegend auftreten und dass sowohl diese Zwischenlamellensubstanz, als die anderen Einbettungs- und Holzgewebe der Stiele sich nach den Röst- und Trockenprozessen mechanisch leicht beseitigen lassen, während in den Strohhalmen und Holzkörpern die Inkrusterien nicht nur als Zwischenlamellensubstanz, sondern auch in inniger Verschmelzung oder Durchdringung (Infiltration) der Zellmembranen, die in der Hauptsache als Cellulose aufzufassen sind, vorkommen. Dies erklärt, dass bei den letztgenannten Rohstoffen ein rein mechanischer Prozess nie zu einer hinreichenden Reinigung der Cellulose von den andern Stoffen führen kann, und dass hier ein chemischer Prozess, also ein Lösen der Inkrusten durch entsprechende Agentien unter Anwendung von Wärme in geschlossenen Gefässen allein zum Ziele führen kann.

Für die chemische Behandlung haben bei Stroh und Holz, um möglichst reine Ware aus diesen Rohstoffen zu erhalten, allerdings stets mechanische Vorarbeiten der Reinigung und Zerkleinerung zu erfolgen und ferner sind nach der chemischen Aufschliessung weitere mechanische Zerfaserungs- und Waschoperationen vorzunehmen, um die vorerst ungebleichte Rohfaser oder den Halbstoff zu gewinnen. Eine weitere Veredelung des Halbstoffes geschieht dann durch das Bleichen.

Die chemische Zusammensetzung der Stroh- & Holzkörper ist, wie oben schon gesagt, keineswegs vollständig aufgeklärt, doch verdanken wir den wissenschaftlichen Arbeiten hervorragender Analytiker die Trennung der Pflanzenkörper in verschiedene Materialien, die aus ihnen dargestellt werden können. Die von Einigen richtig als »Rohfaser«, von Anderen als »Cellulose« bestimmte Substanz ist aber

Digitized by Google

keineswegs chemisch reine Cellulose ($C_6H_{10}O_5$), sondern immerhin noch ein Gemenge organischer Substanzen, deren Hauptbestandteil aber Cellulose ist.

Analysen verschiedener Stroh- und Holzarten.
Lufttrockener Rohstoff enthält = pCt.:

Rohstoff	Wasser	Eiweiss	Fett	Stickstofffreie Extraktstoffe	Rohfaser	Asche	Bemerkung
Weizenstroh	15,15	4,60	1,10	37,97	39,20	5.29	Durchschnitt der Angaben verschiedener Analytiker, daher nicht auf 100 pCt stimmend.
Roggenstroh	13,45	3,43	1,37	32,50	44,89	4,10	
Haferstroh	13,38	4,24	1,81	38,54	37,97	5.74	
Gerstentroh	12,32	6,21	2,19	33,85	38,13	7,30	

Rohstoff	Wasser	In Wasser löslich	Fett Wachs Harz	Cellulose	Inkrustirende Substanzen und in Wasser Unlösliches (Asche)	Bemerkung
Weizenstroh	10,39	8,52	1,58	49,17	30,34	nach
Roggenstroh	11,75	9,34	1,99	49,22	27,70	
Kiefer	12,87	4,05	1,63	53,27	28,18	Hugo
Tanne	13,87	1,26	0,97	56,99	26,91	
Schwarzpappel	12,10	2,88	1,37	62,77	20,88	Müller
Weide	11,66	2,65	1,23	55,72	28,74	
Birke	12,48	2,65	1,14	55,52	28,21	London

Man erkennt deutlich an diesen zwei Tabellen, soweit sie sich auf Strohanalysen beziehen, die grossen Differenzen der Bestimmungen.

Hugo Müller findet namentlich mehr Cellulose als die oberen Analytiker Rohfaser. Die Praxis ergibt für Stroh bei den heute allgemein üblichen verschiedenen Verfahren einen Mittelwert dieser Ausbeuten, für Holz aber bedeutend weniger an Stoff, wie später gezeigt wird.

Tollens und seine Schüler haben erkannt und nachgewiesen, dass die inkrustirenden, resp. Lignin-Substanzen unserer Pflanzenkörper zum grösseren Teil aus Pentosanen bestehen, das heisst aus Gummikörpern, welche im Molekül 5 Atome Kohlenstoff enthalten. Diese Pentosane können durch hydrolytische Behandlung leicht in Zuckerarten übergeführt werden; sie stehen zu den Zuckerarten in ähnlichem Verhältnis, wie das Stärkemehl zu den Glucosen. Beim Erhitzen mit Salzsäure werden sie in Furfurol ($C_5H_4O_2$) übergeführt. Letzteres lässt sich durch Phloroglucin in Furfurol-Phloroglucid verwandeln und in dieser Form quantitativ bestimmen.

Ebensowenig wie man die chemische Zusammensetzung der Rohstoffe Stroh und Holz genau kennt, hat man auch über die Vorgänge beim Kochprozess in chemischem Sinne ein eingehenderes Verständnis.

Die einfachste Erklärung des Vorganges beim Kochen von Stroh- und Holzzellstoff ist so alt, wie diese Industrieen selbst. Man nahm an, dass das Ätznatron der Laugen die inkrustirender Substanzen löse und dass die reine Cellulose, als in Ätznatronlauge unlöslich, zurückbleibe. Thatsache ist nun auch, dass bei zweckentsprechend durchgeführten Verfahren dies in der Hauptsache zutrifft, aber nähere Prüfungen und Erfahrungen zeigen, dass

Digitized by Google

eine chemisch reine Cellulose aus Stroh und Holz nie praktisch erzielt werden kann, und dass die Cellulose in Ätznatron- und anderen Kochlaugen nicht vollkommen unlöslich ist. Die in der dunkelbraunen Kochlauge schliesslich gebildeten Verbindungen sind in ihrer chemischen Zusammensetzung sehr verwickelter Natur und haben die untersuchenden Chemiker vielfach zu falschen Schlüssen geführt; auch ist es bisher nicht vollständig gelungen, wertvolle Produkte aus den Ablaugen herzustellen. Schon von älteren Chemikern war in den Ablaugen der Natron-Holzzellstoff-Fabrikation Vanillin nachgewiesen, dessen Entstehung aus dem Coniferin des Holzes leicht verständlich ist. Dr. Seidel stellte aus Sulfitlauge das Vanillin als weisses Pulver dar, aber die in den Laugen auftretenden Mengen sind für die technische Gewinnung zu gering.

Direktor W. Schacht hat lange versucht, aus dem Stroh als Nebenprodukt bei der Zellstofffabrikation das Blattgelb des Herbstes als Ersatz für Gelbholz, das für Färbereizwecke immer noch in beträchtlichen Mengen nach Deutschland eingeführt wird, zu gewinnen. Das Strohgelb, ein Restitutionsprodukt des Chlorophylls, von dem das Blau verschwunden ist, ist absolut luft-, licht- und wasserächt. Die Abscheidung dieses Farbstoffes misslang, da dessen Trennung von den mit löslichen Humussäuren nicht durchzuführen war.

Man kann nur sagen, dass die Ablaugen der Natron- und Sulfat-Zellstoffindustrie Ätznatron, Natriumkarbonat, Natriumsulfat, Schwefelnatrium und organischsaure Natronverbindungen enthalten, deren Zusammensetzung man nicht kennt.

Sicher ist ferner, dass der resultirende Zellstoff selbst je nach der Zusammensetzung und Stärke der Lauge, je nach der Höhe der Temperatur, resp. des Druckes und je nach der Zeit der Einwirkung der Kochflüssigkeiten und Temperaturen beim Kochprozess in ganz verschiedener Menge mit den verschiedensten Eigenschaften gewonnen wird. Darin allein schon können wir einen Beweis erblicken, dass wir es nicht mit einem und demselben Stoffe, dessen Fasern aus chemisch reiner Cellulose bestehen, zu thun haben, sondern dass die Substanz der Stofffasern höchstens als eine in verschiedenster Weise modifizirte Cellulose gewonnen wird, die sogar noch mit verschiedenen Bestandteilen der Inkrusterien des Rohstoffes infiltrirt sein kann oder muss. Verfasser ist auch der Ansicht, dass diese Infiltration mit Nichtcellulosestoffen die verschiedene Beschaffenheit der praktisch erzielten Zellstoffe wesentlich mit bedingt.

Für die Löslichkeit des Zellstoffes während des Kochprozesses hat wohl jeder, der praktische Erfahrungen in der Zellstoffindustrie gesammelt hat, hinreichende Beweise. Jeder Kochermeister weiss, dass wenn ein Kocher mit Ätznatronlauge zu lange auf Druck steht, eine zu geringe Ausbeute an Stoff sich ergibt. In einem Falle, wo durch Abbrechen eines Hahnreibers eines Holzzellstoffkochers das Abstossen um Stunden verzögert wurde, ergab sich, dass nicht nur kaum die Hälfte Stoff wie sonst bei normaler Arbeit gewonnen wurde, sondern es erwies sich die Faser erdgrau in der Farbe und sehr schwach in der Festigkeit. Das Papier daraus war spröde und brüchig. Der Stoff war überdem fast unbleichbar, endlich war der Stoff mit nussgrossen schwarzen Stückchen durchsetzt, die einen holzkohleähnlichen Charakter hatten. Es hatte also eine teilweise Verkohlung von im Dampfraum liegendem Stoff stattgefunden.

Lindsey und Tollens haben in den Ablaugen der Sulfitzellstoff-Fabrikation Dextrose nachgewiesen. Lindsey fand ferner Mannose, Pentose, Holzgummi und Furfurol; von letzterem glaubt er, dass es aus der Pentosane durch Zersetzung während der chemischen Untersuchung erst entstanden sei. Seidel hat aber freies Furfurol in der Lauge selbst nachgewiesen, das durch

Digitized by Google

den sauren Kochprozess aus der Pentosane des Holzes direkt enstanden sein dürfte.

Wenn zwar nach Vorgesagtem die wissenschaftliche Erforschung der Rohstoff-Zusammensetzung und die Erkenntnis der Vorgänge beim Kochen der Zellstoffe noch sehr mangeln, so ist es an dieser Stelle doch anregend und für die Zukunft gewiss erspriesslich, Erfahrungen und Ansichten von in der Praxis thätigen, oder der Praxis nahe stehenden, wissenschaftlich gebildeten Fachleuten mitzuteilen.

Herr Direktor W. Schacht-Coswig in Sachsen schreibt 3. September 1899:

»Ueber das Kochen von Strohzellstoff.

Es kommen nur Weizen- und Roggenstroh in Betracht. Die erstere Strohart wird zumeist in Zellstoff umgewandelt. Die Zusammensetzung des Strohes schwankt erheblich. Das Wintergetreidestroh fällt anders aus als das des Sommergetreides. Die Getreideart, die Art der Kultur, der Boden, die Güte des Samens, resp. die Samenzüchtung, die Reife des Korns und das Klima bedingen die Güte des Strohes. Auch die Reinheit des Strohes ist von Einfluss auf den Stoffausfall; so ist Stroh auf Böden fleissigster Hackkultur (wo wechselweise auch intensiver Zuckerrübenbau betrieben wird) gewachsen, zur Zellstofffabrikation besonders gut geeignet.

Das Getreidestroh kommt mit 10—15 pCt. Feuchtigkeit in die Fabrikation, es enthält (12½ pCt. Feuchtigkeit durchschnittlich angenommen) 4—7 pCt. Asche, welche vorwiegend aus Kieselsäure ($Si O_2$) besteht.

100 kg dieses Strohes liefern beim Kochen mit Ätzalkalien unter Dampfdruck rund 42 pCt. marktfähigen Zellstoff, der als wesentlichen Begleitkörper etwa 6,5 pCt. Pentosane (Xanthine) mit sich führt.

Bei der Einwirkung der Lauge unter Dampfdruck auf die Eiweisskörper bilden sich Schwefelalkalien; ferner entstehen eine grosse Reihe von Salzen organischer Säuren, von denen besonders niedere Fettsäuren in Frage kommen.

In runden Zahlen gerechnet, gehen beim Kochprozess, unter Zersetzungs- wie Verbindungserscheinungen in die Lauge über:

6 kg Eiweissstoffe,
24 kg Extraktionsstoffe (darunter die Pentosane),
5 kg Salze.

Das hiebei entstandene Schwefelalkali wirkt zum Teil weiter auf die Alkalialbuminate und nicht minder auf die Umwandlungsproducte der Pentosane und sonstigen Kohlehydrate, wobei in geringen Mengen u. a. auch nach Mercaptan riechende Körper erzeugt werden.

Unter den Aufschlussproducten der Kohlehydrate fallen sonst noch die humussauren Salze auf, die der Lauge die dunkelbraune Farbe erteilen.«

Betreffs der Vorgänge beim Kochen des Holzes mit Sulfitlösungen haben sich im Laufe der Zeit verschiedene Meinungen und Anschauungen herausgebildet.

Dr. A. Frank-Charlottenburg, dieser in Fachkreisen hochangesehene, auch in Fragen der Sulfitzellstofffabrikation theoretisch und praktisch viel erfahrene Chemiker, hat das Verdienst, seit einer Reihe von Jahren unsere Industrie durch vielfache Veröffentlichung seiner wertvollen Arbeiten gefördert zu haben.

Es ist dem Verfasser vergönnt, an Hand dieser Veröffentlichungen und eines jüngsten (1900) Briefwechsels über den Standpunkt und die Verdienste des Herrn Dr. Frank folgendes mitzuteilen.

Das Holz besteht, wie fast alle pflanzlichen Gebilde aus Cellulose und einer grossen Reihe anderer organischer Verbindungen. Den letzteren hat man den Sammelnamen „Interzellularsubstanzen oder Inkrusten“ gegeben; sie sind in ihrer chemischen Zusammensetzung nahezu gleichartig unter sich und mit der Cellulose, aber in ihrem chemischen Verhalten gegen Wasser und stärkere chemische Agentien sind sie weniger beständig als Cellulose.

Einzelne dieser Substanzen, wie z. B die als Lignin bezeichnete, hat man zwar einigermassen charakterisirt, doch herrscht über diese Substanz noch manche Unklarheit.

Digitized by Google

Auf der grösseren Indifferenz der Cellulose gegenüber den Angriffen chemischer Agentien beruht ihre Abscheidung durch Anwendung von Mitteln, welche die Inkrusten leichter zerstören, jedoch ist weder die Renitenz der Cellulose unbegrenzt, noch eine Auflösung der Inkrusten eine vollkommene; eine Thatsache, welche beim Koch- und Bleichprozess der Zellstoffe ja oft unliebsam empfunden wird.

Zu den zahlreichen Agentien, welche Lignin etc. leichter angreifen und lösen, als die Cellulose, gehört auch die schweflige Säure, und es ist durch im grossen ausgeführte Versuche von Pictet und Brélaz erwiesen, dass man mit einer Lösung von reiner schwefliger Säure im Wasser Zellstoff aus Holz gewinnen kann. Dieses Verfahren hat sich jedoch in der Praxis nicht eingeführt, weil man bei demselben den Kochprozess nicht genügend kontrollieren und beherrschen kann, und weil infolge der Bildung stärkerer Säuren sehr häufig auch die Cellulose zerstört wird.

Allgemein benutzt man die von Tilghman* erfundene Methode, wo beim Kochen eine Lösung von sauren schwefligsauren Salzen verwendet wird, in der nur ein Teil der schwefligen Säure fest mit der Basis verbunden ist, während der andere sich in einem gewissermassen halbgebundenen Zustande in der Lösung befindet. Dieses Verhältnis ist am deutlichsten bei dem schwefligsauren Kalk zu erkennen, dessen neutrale Verbindung: „einfach schwefligsaurer Kalk (auch Monosulfit bezeichnet)“ im Wasser schwerer löslich ist** als Gips (1 : 800 Wasser, oder 0,125 pCt.), während bei Zuführung von mehr schwefliger Säure das im Wasser leicht lösliche Bisulfit entsteht. Erhitzt man Bisulfitlösung oder lässt sie längere Zeit an der Luft stehen, so entweicht ein Teil der schwefligen Säure und das schwer lösliche Monosulfit scheidet sich in seiner ursprünglichen Form ab. Fügt man etwas Salzsäure hinzu, so wird infolge Bindung von Kalk an Salzsäure ein Teil der mit dem Kalk verbundenen schwefligen Säure frei und das schwerlösliche Monosulfit ist wieder in leicht lösliches Bisulfit übergeführt.

Das Verständnis für diese chemischen Vorgänge ist nach und nach erst gekommen und besonders durch die Arbeiten Dr. Frank's gefördert worden.

Auch über den chemischen Vorgang beim Kochprozess selbst hat Dr. Frank im Anschluss an die Praxis eine Reihe von Untersuchungen veröffentlicht, welche die Erscheinungen in befriedigter Weise erklären und mit den Erfahrungen der Fabrikation in Einklang stehen. In diesen Arbeiten, besonders in den Nr. 60—63 Jg. 1887 der Papierzeitung abgedruckten, wird nachgewiesen, dass auch bei der Verwendung der sog. Sulfitlösungen nur die freie schwefligе Säure in Aktion tritt, und zwar in der Art, dass die schwefligе Säure (SO_2) zunächst unter Beihilfe von Druck und Wärme auf die leichter zersetzbaren Inkrusten so einwirkt, dass sie denselben Sauerstoff (O) entzieht und sie hierdurch in eine lösliche Form überführt. Der Sauerstoff, welcher aus der vegetabilischen Substanz an die schwefligе Säure tritt, bildet mit dieser zunächst Schwefelsäure, die sich aber gleich bei ihrem Entstehen mit einzelnen der neu gebildeten organischen Stoffe zu einer weiteren Verbindungsform vereinigt, welche von den Chemikern als Sulfonsäure bezeichnet wird und dadurch entsteht, dass in der Schwefelsäure ein Atom Wasserstoff durch eine organische Gruppe ersetzt wird:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4$ wird also beispielsweise $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}SO_3$

Schwefelsäure „ „ „Methylsulfonsäure.

Die so gebildete Sulfonsäure unterscheidet sich von der gewöhnlichen Schwefelsäure u. a. auch dadurch, dass sie sowohl mit Baryt, als mit Kalk lösliche Verbindungen eingeht und wirkt auch die im Kochprozess zunächst aus der nicht an Kalk gebundenen schwefligen entstandenen Sulfonsäure in der Weise weiter, dass sie aus dem beim Kochen zur Abscheidung gelangenden, schwer löslichen Monosulfit neue schwefligе Säure frei macht und sich selbst dafür mit dem Kalk verbindet. Auf diese Art wird dann also auch die im einfach schwefligsauren Kalk enthaltene schwefligе Säure für den Kochprozess frei und nutzbar gemacht, während andrerseits der Kalk dazu dient, die entstandene Sulfonsäure zu neutralisiren und hierdurch davon schädliche Einwirkung auf die Cellulose zu verhüten. Da nämlich aus der Sulfonsäure bei hohem Druck und unter Einwirkung gewisser chemischer Agentien wieder eine Abscheidung von freier gewöhnlicher Schwefelsäure eintritt, so würde dies auch geschehen, wenn nicht eine genügende Menge einer Basis (Kalk, Magnesia) vorhanden wäre, um die Sulfonsäure zu binden. Derartige Erscheinungen, welche sich durch Bräunung, Schwärzung und teilweises Verbrennen der Cellulose zu erkennen geben, kamen früher häufiger vor und treten auch jetzt noch sicher

* Man vergl. S. 13 dieses Abschnittes III. B. und C.

** Man vergl. S. 121, rechte, Spalte. Fussbemerkung.

Digitized by Google

ein, wenn durch zu langes Kochen aller schwefligsaurer Kalk zersetzt wird.

Unter den in der abgelassenen Kochlauge gelösten Producten hat Dr. Frank neben Zuckern und Amyloiden auch Aldehyde und Ketone nachgewiesen, dagegen ist es nicht gelungen, in den Kochlaugen wirkliche Gerbstoffe aufzufinden.

Da bei normalem Verlauf des Kochprozesses nur etwa 30 pCt. der mit der Sulfitlösung in dem Kocher vorkommenden schwefligen Säure chemisch verändert werden, so ergiebt sich hieraus die Möglichkeit, einen grossen Teil der schwefligen Säure wiederzugewinnen, und hat auch hiefür Dr. Frank neue Wege gezeigt.

Endlich verdanken wir Dr. Frank den oft wiederholten Hinweis auf die wichtige Aufgabe der Verwertung der etwa 50 pCt. des Holzgewichtes betragenden Mengen gelöster organischer Substanzen, welche sich in den gebrauchten Kochlaugen vorfinden. Diese organischen Substanzen sind bisher nur in einzelnen Fällen zu sehr untergeordneter wirtschaftlicher Ausnützung (als Dünger von Rieselfeldern) gelangt und bieten durch Verunreinigung der Gewässer für die Cellulosefabriken vereinzelt Schwierigkeiten und Betriebstörungen.

Prof. Dr. A. Harpf in Przibram (Böhmen)* vertritt einen anderen Standpunkt. Er sagt:

»»Wie ich schon früher** gezeigt habe, ist der Cellulosekochprozess **nicht** als ein **Oxydations-**, sondern als ein **Reduktionsvorgang**, und zwar als eine teilweise Reduktion der schwefligen Säure durch die organischen Substanzen des Holzes aufzufassen. Die Sulfitlauge ist vor wie nach dem Kochprozess eine gesättigte Gypslösung, sie bringt diesen Gyps aus den Laugebereitungsapparaten, in welchen derselbe aus dem Schwefeltrioxyd der Gase entsteht, fertig gebildet mit. Wenn die schweflige Säure im Kocher sich zu Schwefelsäure oxydirt, so kann dies nur in geringen Mengen von dem Sauerstoff der mit eingeschlossenen Luft des Kocherinhaltes herstammen. Da dadurch die Gypsmenge in der Lauge sich vermehrt, bemerkt man hie und da auf den gekochten Holzstückchen wenige, übrigens unschädliche, ganz kleine feine Krystallflimmer, welche ich für Gips halte, welche aber nicht eine sog. »Vergipsung« im technischen Sinne des Wortes sind. Unter Vergipsung versteht der Cellulosetechniker bekanntlich eine starke Ausscheidung von Calciummonosulfitkörnern infolge schlechter Kochung.

Ferner habe ich ebenfalls bereits früher meine Ansicht über den **Schwefel in der Ablauge** dahin ausgesprochen, dass

1) ein geringer Teil des Schwefels als Schwefelsäure (als Calciumsulfat) in der Ablauge gelöst ist,

2) ein anderer geringer Teil als schweflige Säure, welche durch Kochen aus der Flüssigkeit entfernt werden kann,

3) ein weiterer grösserer Teil des Schwefels ist als »**organischsaures schwefelhaltiges Kalksalz**« in der Lauge. Diesen oder einen Teil desselben kann man (wie auch Dr. Frank gezeigt hat) durch Destilliren mit stärkeren Säuren (als SO_2) austreiben, und

4) ist ein Teil des Schwefels als solcher, oder wahrscheinlich in mercaptanartiger Bindung in der Flüssigkeit. Besonders auf das Vorhandensein des Schwefels in letzterer Form gründete ich meine Ansicht, dass der Cellulosekochprozess, zum Teil wenigstens, als ein Reduktionsprozess (Reduktion von SO_2 durch die in Lösung gehenden organischen Substanzen des Holzes) zu betrachten sei.

Ausserdem erklärte ich schon damals (1890 92), ohne dass der ligninsulfosaure Kalk* bereits bekannt ge-

* Zeitschrift für angewandte Chemie. 1898 Heft 38. Die Verwertung der Sulfitstoff-Ablauge.

** In den Jahrgängen der Papierzeitung 1900, 1891 und 1892. Ferner Harpf's Dissertation. 1892. Bem. „Beiträge zur Kenntnis der chemischen Vorgänge beim Sulfitverfahren."

* Lingninsulfosaurer Kalk wurde (nach Harpf) zuerst von Tollens und Streeb in der Sulfitablauge aufgefunden; derselbe wurde nach gleicher Arbeit in der Zeitschrift für angewandte Chemie nachgewiesen, gewonnen und untersucht.

Digitized by Google

wesen wäre, dass ich als das Wesentliche des Kochprozesses die Bildung des unter Nr. 3 erwähnten »organisch sauren schwefelhaltigen Kalksalzes« betrachte, und dass also nicht blos, wie frühere Autoren (Tilghman, Mitscherlich und Frank) geglaubt, die schweflige Säure allein das aufschliessende Agens in der Lauge sei und das Calciumsulfit nur die Rolle eines SO_2-Reservoirs spiele, welches immer wieder SO_2 abzugeben habe und sich dabei in Calciumsulfat umwandle, sondern, dass vielmehr der Kalk in der Lauge ebenfalls eine wesentliche Rolle spiele, indem sich bei der Kochung das schon erwähnte, organisch wasserlösliche Kalksalz bildet.

Die in früheren Zeiten allgemein angenommene Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure und Bildung von Gips ($Ca\,SO_4$) erklärte ich auf Grund meiner Untersuchungen, wie der einfachen Ueberlegung, dass ungeheure Mengen von Calciumsulfat entstehen und sich ausscheiden müssten und folglich jede Kochung wirklich »vergipst« sein müsste, für absolut unrichtig.«

Man sieht, dass das in den letzten Zeilen Behauptete nicht etwa mit der vorangestellten Frank'schen Auffassung verwechselt werden darf, was natürlich auch Dr. Harpf nicht beabsichtigt hat.

Klar zu Tage tritt aber, dass die genannten Autoren zwei sehr verschiedene Auffassungen über die Vorgänge beim Sulfitkochprozesse vertreten. Herr Dr. Frank spricht sich in dem obenerwähnten Briefwechsel mit dem Verfasser folgendermassen aus: »Ob das Eine oder Andere zutrifft, kann nur, so komplizirt und mühsam auch die genaue Erforschung und Trennung der in den Kochlaugen enthaltenen Stoffe sein mögen, in unseren wissenschaftlichen Laboratorien entschieden werden. Diese Arbeiten würden sicher lohnende Resultate für Wissenschaft und Praxis zeitigen, ähnlich, wie dies s. Z. in der Zuckerrübenfabrikation durch Schaffung eines eigenen Laboratoriums und durch die Arbeiten Scheibler's und seiner Schüler geschehen ist, welche wichtige Aufschlüsse über den Nichtzucker in der Rübe brachten.

Mindestens so aussichtsvoll, wenn nicht aussichtsvoller, liegt die Gewinnung der wissenschaftlichen Erkenntnis der Inkrusten des Holzes und Strohes für die Zellstofffabrikation. Es ist sicher zu erwarten, dass diese Erkenntnis zu einer praktisch hochwichtigen technischen Verwertung der Inkrusten führen wird, welche einen so bedeutenden Prozentsatz von der Substanz unserer Rohstoffe ausmachen. Vielleicht drängt der sich immer erhöhende Preis der Rohstoffe gebieterisch nach Schaffung eines solchen Laboratoriums der Zellstoffindustrie, in welchem unter inniger Fühlung mit der Praxis für eingehende theoretische Arbeiten die nötigen Mittel zur Verfügung gestellt werden müssten.«

Professor Dr. P. Klason sagt über die Zusammensetzung des Holzes, den verbleibenden Ligningehalt im Sulfitzellstoff und die quantitative Bestimmung des Lignins im Stoffe folgendes*:

Ganz trockenes Fichtenholz (abies excelsa. D. Verf.) besteht aus

55 pCt. Cellulose,
10 „ leichter löslichen Kohlenhydraten,
30 „ Lignin,
5 „ Harz, Fett, Asche etc.

Bei der Sulfitkochung werden die leichtlöslichen Kohlenhydrate und ein grösserer Teil des Lignins gelöst. Experimentell kann die Cellulose vollständig von Lignin befreit werden, aber im grossen Betriebe geschieht das nicht, es ist dies überhaupt nur unter bedeutendem Verlust an Cellulose möglich.

Je nachdem man milde oder scharf kocht, enthält die Cellulose noch 10 bis mindestens 2 pCt. Lignin.

Da der bleibende Ligningehalt der Cellulose auf die Elastizität und auf die Festigkeitseigenschaften der Cellulose überhaupt von Einfluss ist und auch die Bleichfähigkeit der Cellulose von ihm abhängig ist, so bietet die Feststellung des Ligningehaltes einen der Hauptfaktoren für die Gütebestimmung des Zellstoffes.

Klason gründet auf der Beobachtung, dass

* Wochenblatt für Papierfabrikation 1898, S. 2176.

Digitized by Google

eine Lösung reiner Cellulose in konzentrirter Schwefelsäure wasserhell bleibt, eine ligninhaltige Cellulose bei Lösung in konz. Schwefelsäure aber infolge des Vorhandenseins des Lignins die Lösung mehr oder weniger braun bis dunkelbraun färbt, folgendes Prüfungsverfahren auf den Prozentgehalt des Lignins.

Verschiedene Zellstoffe von bekanntem Ligningehalt, z. B. von 5 pCt., 10 pCt., 15 pCt., 20 pCt. etc. Lignin werden zu 20 g absoluttrocken = 22 g lufttrocken in einer 50 ccm gradirten Cylinderflasche in 20 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und ebenso die zu untersuchende Cellulose. Angenommen die Färbung letzterer läge zwischen den Färbungen 15 pCt. und 20 pCt., so fügt man noch unter Umschütteln nach und nach so viel konz. Schwefelsäure hinzu, dass die Färbung der Lösung der zu untersuchenden Cellulose mit der 15 prozentigen genau übereinstimmt. Angenommen die 15 pCt. Lösung messe 22,5 ccm, die untersuchte aber 27 ccm, so wären $15 \cdot \frac{27}{22,5} = 18$ pCt. Lignin in der betreffenden Cellulose.

Auf die Bitte des Verfassers an soeben genannten Herrn Prof. Dr. P. Klason, Technische Hochschule Stockholm, ihm seine Anschauungen über die Chemie des Sulfitprozesses eingehender mitzuteilen, sendet genannter Herr mit dankenswerter Offenheit und Liebenswürdigkeit den folgenden Satz, der aus seinen jahrelangen Studien resultirt. Klason behält sich die Priorität des folgend Gesagten vor und will seine Arbeiten in grösserer Ausführlichkeit in chemischen Fachblättern veröffentlichen.

Zur Chemie des Sulfitverfahrens.

Klason-Stockholm, September 1900.

Die sogenannten inkrustirenden Substanzen des Holzes bestehen grösstenteils aus einer glykosidartigen Verbindung, dem Lignin,* welches wahrscheinlich in verschiedenen Gattungen von ungleicher Zusammensetzung auftritt. Dem Lignin ist immer ein Kombinationsvermögen mit schwefliger Säure bei Erhitzung mit sauren Sulfiten eigen.

Das Lignin der Tanne enthält einen aromatischen Teil, welcher zweckmässig Lignylalkohol genannt werden kann. Da verschiedene Hölzer wahrscheinlich verschieden zusammengesetzte Lignylalkohole enthalten, könnte die erwähnte Verbindung als Tannenlignylalkohol bezeichnet werden. Dieser Alkohol ist dadurch charakterisirt, dass er einen ungesättigten Komplex enthält, welcher eben das Bindungsvermögen der schwefligen Säure bedingt

$$\begin{matrix} = C & & = CH \\ \| & + H_2SO_3 = & | \\ = C & & = C\,SO_2\,OH. \end{matrix}$$

Ausserdem verursacht dieser ungesättigte Komplex eine ungemein leicht eintretende Polymerisation durch Säuren und vielleicht auch durch das Licht.

Verschiedene aromatische Substanzen wie Coniferylalkohol, Eugenol und übrigens sämtliche Glieder der Zimmtsäuregruppe, welche alle Derivate eines Phenylpropylens sind, verhalten sich ähnlich.

Tannenlignylalkohol hat in der That eine durchgehende und frappante Aehnlichkeit mit dem aromatischen Teil des Coniferins, dieses Glykosides, welches sich im Cambialsafte der Nadelhölzer vorfindet. Wird somit Coniferin mit sauren Sulfiten bei 110° C behandelt, so spaltet sich, wie ich gefunden habe, Zucker ab und die schwefelige Säure verbindet sich mit dem Coniferylalkohol zu einer Sulfosäure, deren Salze in Wasser äusserst leicht löslich sind und durch Alkohol unter Zusatz von Äther aus der Lösung amorph gefällt werden können. Ebenso kann aus der Ablauge der Sulfitfabrikation das sulfosaure Kalksalz des Tannenlignylalkohols gefällt werden. Wird Coniferin oder Coniferylalkohol mit Mineralsäuren erhitzt, so geht der Alkohol in eine harzähnliche dipolymere Form über, welcher mehr oder weniger dunkel gefärbt ist. Ebenso bei dem Tannenlignylalkohol. Die polymere Form des Tannenlignylalkohols kann aus Sägemehl des Tannenholzes teilweise in folgender Weise gelöst werden. Das Sägemehl wird mit etwa 5% alkoholischer Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht. Aus der entstandenen Lösung wird durch Wasserzusatz ein Niederschlag erhalten, welcher durch Äther von Fett und Harz befreit in Chloroform gelöst wird. Durch Zusatz von Petroleumäther kann hieraus der polymere Lignylalkohol gefällt werden. Das Molekulargewicht dieser Substanz ist etwa 600 und die elementare Zusammensetzung entspricht etwa $C_{36}\,H_{40}\,O_{12}$. Aus der Abfalllauge kann in folgender Weise ein Kalksalz der Lignosulfonsäure erhalten werden. Die konzentrirte Lauge wird mit gesättigter Chlorcalciumlauge zweimal gefällt, der Niederschlag sodann mit absolutem Alkohol gewaschen bis alles Chlorcalcium ausgezogen ist, zuletzt über Phosphorsäureanhydrid getrocknet

* Man vergl. II A., S. 4, Ligninsubstanz und Glykoside.

Digitized by Google

Die Analyse des in solcher Weise erhaltenen Kalksalzes entspricht der Formel

$$C_{18}\ H_{19}\ O_8\ S\ Ca_{1/2}.$$

Die diesem Salze zugrundeliegende Verbindung hat somit die Zusammensetzung $C_{18}\ H_{18}\ O_5$, aber

$$2\ (C_{18}\ H_{18}\ O_5 + H_2\ O) = C_{36}\ H_{40}\ O_{12}$$

ist eben die Zusammensetzung des direkt aus dem Holze erhaltenen Lignylalkohols, welches somit eine dimere Form darstellt. Wir können daher mit Wahrscheinlichkeit sagen, dass Tannenlignylalkohol die Formel $C_{18}\ H_{18}\ O_5$ besitzt, welches durch Kochen mit Säuren in eine dimere Form übergeht. Die Verschiedenheit von einmal Wasser ist wahrscheinlich in der Wirklichkeit eine Verschiedenheit von ein Atom Sauerstoff und davon herrührend, dass der direkt gelöste Lignylalkohol mehr hydroxylhaltig ist als die Hauptmenge. Dass Tollens ein weit grösseres Molekulargewicht des Lignylalkohols gefunden hat, hängt davon ab, dass Lignosulfonsäure beim Kochen mit Mineralsäuren, obwohl eine ächte Sulfonsäure einen Teil der schwefligen Säure abspaltet, wodurch natürlich das erhaltene sulfonsaure Salz weniger Schwefel enthält und dadurch ein höheres Molekulargewicht aus der Analyse herauskommt. Ebenso verhält sich die aus Coniferylalkohol dargestellte Sulfonsäure. Lignin hat somit eine viel einfachere Zusammensetzung als ganz allgemein angenommen wird.

Da nun, wie schon Tieman gezeigt hat, Coniferylalkohol sich bei gewöhnlicher Temperatur unwirksam gegen saure Sulfite verhält, sich aber bei höherer Temperatur so glatt damit verbindet, dass Coniferin sehr scharf dadurch quantitativ bestimmt werden kann, Lignin sich auch genau so verhält, indem die entstandenen Sulfosäuren und deren Salze dieselben Eigenschaften zeigen, da ferner alle aromatischen Verbindungen, welche Derivate eines Phenylpropylens sind — und solche finden sich in der Natur viele — sich wie Coniferyl- und Lignylalkohol leicht polymerisiren, so scheint in der That die Ansicht nicht unbegründet, dass Lignin eine Propylengruppe enthält, welche eben die Hauptreaktion beim Sulfitkochen bedingt. Die angegebene Tannenlignosulfonsäure kann aber, wenn auch lose, mehr schweflige Säure binden. Andere Eigenschaften deuten auch darauf hin, dass das Tannenlignin neben der Oxypropenylgruppe auch einen Aldehydkomplex enthält; hierzu kommen noch zwei Oxymethyle neben Hydroxylgruppen.

Während somit nach dieser Auffassung das eigentliche Löslichmachen des Lignins in der Einwirkung der schwefligen Säure auf eine Oxypropropenylgruppe beruht, kommt bei dem Vorhandensein von überschlüssiger schwefliger Säure noch ein Molekül dieser Säure zur Wirkung. Dieser Teil der Säure kann aber leicht wieder abgespaltet werden. Die Ablauge verhält sich auch in der That verschieden, jenachdem diese letzte Bindung vorhanden ist oder nicht. Im ersten Falle kann der lignosulfonsaure Kalk durch Alkohol nicht gefällt werden, in letztem Falle aber wohl. Die Fällung tritt aber auch in erstem Falle ein bei vorsichtiger Abstumpfung der Säure durch Kalk. Die Ablauge enthält somit je nach den verschiedenen Verhältnissen beim Kochen mehr oder weniger von organisch gebundener schwefliger Säure im Verhältnis zu derselben Menge gelösten Lignins. Der Verbrauch an schwefliger Säure ist somit unter verschiedenen Verhältnissen recht verschieden, wie auch die Erfahrung lehrt.

Die Lignosulfonsäure ist streng genommen nicht, wie oben schon angegeben ist, ein-, sondern zweibasisch. Genau ebenso ist es mit der Coniferylsulfonsäure. In beiden Fällen erhält somit ein Hydroxylkomplex des Lignylalkohols bei der Bildung der Sulfosäure einen sauren Charakter. Eine Folge davon ist, dass mit dem Vorschreiten des Kochens, d. h. bei zunehmender Bildung von Lignosulfonsäure, die Menge der schwefligen Säure im Verhältnis zur gebundenen allmählich sich vergrössert, was auch, wie Harpff gezeigt hat, der Fall ist.

Mit einiger Wahrscheinlichkeit können wir somit das Tannenlignin als eine glykosidartige Verbindung auffassen, deren einer Teil von aromatischer Natur ist und zwei Kerne enthält mit einer Oxypropylengruppe als Seitenkette, wozu noch kommen eine Aldehydgruppe, zwei oder mehrere Oxymethyle und Hydroxyle, deren anderer Teil aber Zucker, event. Cellulose ist. Genau genommen ist Lignin kein rein chemisches Individuum, wenn es andrerseits doch auch wahrscheinlich ist, dass die Individualität in der Hauptsache sich vorfindet. Das bei schwacher Sulfitkochung rückständige Lignin ist thatsächlich etwas reicher an Oxymethyl und ärmer an Hydroxyl. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Menge dieser Gruppen in engen Grenzen wechseln können, was die verschiedene Löslichkeit des Lignins bedingt.

Das Phänomen des sog. Schwarzkochens ist nach dieser Auffassung ganz klar. Es hängt ab von lokalem Mangel an Kalk im Kocher, wodurch freie Lignosulfonsäure ent-

Digitized by Google

steht, deren Jonenverhältnisse etwa dieselben sind, wie die starker Mineralsäuren, und welche daher den Lignylalkohol ebenso kräftig polymerisirt, wie diese, wodurch selbstverständlich die Wirkung der schwefligen Säure unmöglich ist.

Man hat ganz allgemein die Gipsbildung während des Kochens als eine Reduktion des Lignins angesehen. So ist es aber keineswegs. Sie rührt her von dem Zerfall des sauren Sulfites nach der Gleichung:

$$3\ (H\ SO_3)_2\ Ca = 3\ Ca\ SO_4 + H_2\ SO_4 + S_2 + 2\ (H_2\ O).$$

Diese Reduktion tritt spontan ein bei verschiedenen Temperaturen je nach den Verhältnissen zwischen Kalk und schwefliger Säure. Je mehr freie schweflige Säure im Verhältnis zum Kalk sich vorfindet, je höher ist die Zersetzungstemperatur. Cellulose scheint auch wie eine Kontaktsubstanz zu wirken, d. h. sie erniedrigt die Zersetzungstemperatur des sauren schwefligsauren Kalkes in Gips, Schwefelsäure und Schwefel. Wo reichliche Gipsbildung sich vorfindet, kann auch in der That Schwefel im Aetherextrakt von der Cellulose nachgewiesen werden.

Diese Ausführungen dürften, als mit dem heutigen Standpunkt der organischen Chemie in Einklang stehend, einen dankenswerten Beitrag zur Aufklärung des Sulfitprozesses bilden.

Auf das Vorhandensein von ligninsulfonsaurem Kalk als Hauptbestandteil der Ablaugen weist auch neuerdings Dr. H. Seidel, Wien, in der Zeitschrift für angewandte Chemie, 18. September 1900, Heft 38 S. 951/6 in einem ausführlichen, interessanten Artikel über die Sulfitcelluloseablauge hin.

Herr Dr. Seidel sagt, dass in den Fabriken der Holzzellstofffabrikation nach Mitscherlich und Ritter-Kellner auf die Produktionseinheit Stoff die zehnfache Menge einer honiggelben bis tiefdunkelbraunen Ablauge mit schwach aromatisch-harzigem, schwefligsaurem Geruch, mit spez. Gewichte von etwa 1,05 resultirt, welche etwa gleich viel Trockensubstanz enthält, wie Stoff erzeugt wird.

1/10 des Stoffgewichtes ist dabei unwiderbringlich an Schwefel verloren.

In der Ablauge sind nachgewiesen:

1) Geringe Mengen freier und gebundener schwefliger Säure (0,1—0,639%).
2) Sehr geringe Mengen von Schwefelsäure (0,019—0,62%).
3) Als Hauptmenge eine kalkhaltige organische Schwefelverbindung, höchstwahrscheinlich ligninsulfonsaurer Kalk (mit 5,52—8,8% Schwefelgehalt, auf aschenfreie Substanz umgerechnet).
4) Geringe Mengen von Pentosen und Pentosanen.
5) Mannose, Dextrose, Galactose.
6) Freies Furfurol.
7) Spuren von Vanillin oder eines vanillinähnlichen Körpers.
8) Geringe Mengen einer terpenähnlichen Substanz.
9) Geringe Mengen molekularen Schwefels, der sich schon in der Regel in den Leitungsröhren absetzt.

Die Mengen ad 4—9 sind äusserst gering.

Der Trockenrückstand enthält ca. 6% Asche als Calciumoxyd berechnet.

Experimentell ist sichergestellt:

Die Trockensubstanz der Sulfitablauge ist leicht in Wasser löslich, unlöslich in Aether, fast unlöslich in Alkohol. Sie besitzt nach Klason eine aktive Carbonylgruppe, wie aus ihrem Verhalten gegen Phenylhydrazin hervorgeht. Sie enthält nach Lindsey und Tollens sowie nach Seidel Methoxylgruppen, wie durch Abspaltung von Jodmethyl nach der Methode von Zeisel nachgewiesen wurde. Sie besitzt nach Seidel und Hanak ein starkes Reduktionsvermögen, indem Fehling'sche Lösung, Bleisuperoxyd, Kaliumbichromat, Indigo, Methylenblau etc. von ihr reduziert werden. Der Schwefel ist in Form einer Sulfogruppe an Kohlenstoff gebunden, was durch verschiedene Reaktionen nachgewiesen wird.

1) Die Schwefelverbindung ist durch gelinde Einwirkung von Säuren und Alkalien unzerstörbar; eine Bindung des Schwefels ähnlich den Bisulfitverbindungen der Ketone und Aldehyde liegt also nicht vor.
2) Aus gleichem Grunde liegt eine esterartige Bindung der schwefligen Säure nicht vor.
3) Die Bindung als Sulfogruppe ist daher wahrscheinlich.
4) Die Anwesenheit der Sulfogruppe wird dadurch bewiesen, dass bei der Kalischmelze der gesammte Schwefel als schweflige Säure abgespalten wird.
5) Der Kalk muss als Salz einer Sulfosäure vorhanden sein und nicht etwa saccharatartig gebunden, da er durch Kohlensäure nicht fällbar ist; überhaupt ist das Vorhandensein des Kalkes in einer Carboxyl- oder alkoholischen Hydroxylgruppe a priori unwahrscheinlich.
6) Die Substanz zersetzt sich durch Oxydationsmittel in Calciumsulfat und in einem

Digitized by Google

kalkfreien organischen Rest, resp. Oxydations- und Spaltungsprodukte.

Weitere Untersuchungen veranlassen Herrn Dr. Seidel zu den Schlussfolgerungen:

1) Die Ligninsubstanz des Holzes besteht aus etwa 64% C, 6% H und 30% O.
2) Die Substanz der Sulfitablauge ist das Kalksalz einer Sulfosäure, die durch den Eintritt von SO_2 in das Ligninmolekül entstanden ist.
3) Je nach der Führung des Kochprozesses tritt mehr oder weniger SO_2 ein, resp. bleiben mehr oder weniger Moleküle unsulfonirt.
4) Das Ligninmolekül hat mindestens ein Molekulargewicht von ca. 500.

Herr Dr. Seidel bespricht schliesslich die bisher nur wenig erfolgreichen Versuche der Verwertung der Sulfitlaugen, auf welche später im praktischen Teil dieses Kapitels zurückgekommen werden soll.

Die mechanische Reinigung, Zerkleinerung und Transport der Rohstoffe vor dem Kochprozesse.

Das Getreidestroh.

Die Strohpflanzenbestandteile sind nicht alle für Herstellung von Strohzellstoff gleich gut geeignet, das Stroh enthält auch fremde Teile, wie Unkraut, Sand, Staub etc. Ueber die an vollständigen getrockneten Strohhalmen festgestellten Gewichtsuntersuchungen der Halme, Knoten, Blattfahnen und Aehren hat Verf. in der Rohstofflehre (Teil II. Abschnitt A S. 47/8) näheres gesagt.

Hier soll auf die Praxis der Fabrikation und die sich dabei ergebenden Verhältnisse näher eingegangen werden.

Handsortirung.

Früher wurde das Getreidestroh, besonders solches von Weizen und Roggen, vorwiegend als Langstroh aus der näheren Umgebung der Fabriken bezogen und auf Unkraut mit der Hand sortirt.

Die Massenproduction der wenigen, heute noch bestehenden, grossen Strohstoff-Fabriken ist aber meist auf den Bezug entsprechend grosser Mengen gepressten Strohes angewiesen. Die Handsortirung solchen zusammengeknitterten Strohes würde grosse Schwierigkeiten und daher grosse Kosten verursachen, weshalb man davon ganz absieht.

Häckselschneiden.

Das in Ballen ankommende Stroh wird von den Bindedrähten befreit und von der Bedienungsmannschaft der Häckselschneidemaschinen mit Strohgabeln entsprechend aufgelockert. Das Langstroh in Bunden wird einfach von den geknoteten Strohbändern befreit.

Das so in der Nähe der Schneidemaschine bereit gelegte Stroh wird dann in die Maschinen eingetragen.

Die Häckselschneidemaschinen sind in diesem Kapitel III. S. 51/55 an mehreren Beispielen beschrieben. Das Stroh wird von ihnen in Häcksel von 1,5 bis 4 ccm umgewandelt.

Neuerdings wurden dem Verfasser die Häckselschneidemaschinen von R. Nyblad, Papenburg (Hannover), von einem Fabrikdirektor warm empfohlen, derselbe behauptet 2500 bis 3000 kg Stroh bequem in einer Stunde geschnitten zu haben; die Leistung 3000 kg pro Stunde wird auch von Nyblad angegeben. Auf nochmalige Anfrage bei dem befreundeten Fabrikdirektor, ob bei angegebener Leistung kein Irrtum vorliege, antwortet derselbe:

> „Ich habe in der letzten Zeit mit 1 Maschine, bedient von 2 Arbeitern, 1 Jungen und 5 Frauen, welche das Stroh zu transportiren, die Ballen zu lösen, auseinander zu zupfen und in die Maschine einzulegen haben, durchschnittlich stündlich 2860 kg Stroh verarbeiten können. Dabei sind alle Störungen an der Transmission, Auswechseln und Schärfen der Messer mit inbegriffen."

Nach dem Bilde und der Beschreibung eines vorliegenden Prospektblattes der Firma ist die Maschine besonders stark gebaut, hat in der Ebene des Schwungrades fünf gebogene Stahlmesser, deren Anliegeflächen gehobelt sind, so dass die

Digitized by Google

Messer ohne Stellschrauben alle genau an das Mundstück passen. Der Mundstück-Vorsatz ist aus Halbstahl hergestellt und ohne Anlassen gehärtet. Die Maschine hat eine Kettenzuführung des Strohes und eine verhältnismässig sehr grosse obere Zuführ-Lattentrommel. Die aus Stahlguss angefertigten Kettenglieder sind mit Sahlbolzen zusammengenietet, ebenso laufen diese Glieder auf gehärtetem Halbstahl. Die Kugeln der beweglichen Wellen sind aus Schweissstahl und gehärtet.

Es wird auf dem Prospekt erwähnt, dass eine Unfallsgefahr bei Bedienung der Maschine absolut ausgeschlossen sei. Das Gewicht der Maschine wird auf 1500 kg angegeben.*

Herr Direktor Schacht lässt neuerdings für die ihm unterstellten Strohstofffabriken die Häckselmaschinen, nach eigenen Angaben als Trommelsystem, im Grundprinzip S. 53 Fig. 4 angegeben, bauen. Der Trommeldurchmesser wird 1 m gewählt. Es befinden sich 8 gewundene Messer auf derselben. Die Schnittlänge jedes Messers verteilt sich über einen Bogen von etwa 50°, so dass das eine Messer im Anschnitt ist, wenn das andere noch im Ausschnitt sich befindet. Die Umfangsgeschwindigkeit hat man auf etwa $v = 19{,}6$ m (also Umdrehungszahl der Trommel $n = 375$) gesteigert. Die Maschine ist mit zwei Sicherheitsvorrichtungen zum Ausrücken versehen, die ein Stillstehen der Trommel bewirken, sobald ein harter Gegenstand (Schrauben, Eisen, Strohgabeln, Steine etc., was im Pressstroh alles vorkommt) zwischen Trommel- und Vorlagemesser kommt. Dieselben bestehen in einer Kuppelung, deren Hälften nur durch einen dünnen Stahlstift gekuppelt sind, welcher zerschnitten wird und eine einzelne Stellschraube mit dünner Spitze in der Riemenscheibe. Die Spitze bricht ab, wenn ein harter Gegenstand zwischen die Messer gerät.

Mit diesen übrigens äusserst solid ausgeführten Maschinen ist es auch bei in Ballen gepresstem Stroh möglich, in der Stunde durchschnittlich, d. h. alle gewöhnlichen Betriebsstörungen und Messerwechsel eingerechnet, bis zu 4000 kg Häcksel zu schneiden, an glattem Langstroh kann noch mehr geleistet werden.

Die Häckselschneidemaschinen werden oft, um solide Fundamente zu gewinnen und den Transport der Strohballen zu ersparen, im Parterre aufgestellt, es ist in diesem Falle der Häcksel nach den Reinigungsmaschinen zu transportiren. Man kann aber auch die Schneidemaschinen auf dem Oberboden der Kocherei aufstellen. Die Strohballen oder Langstrohbunde müssen dann nach oben transportirt werden und der Häcksel fällt von oben nach unten durch die Reinigungsmaschinen auf den Häckselvorratsboden über den Kochern. Beide Dispositionen haben ihre Vor- und Nachteile.

Mit dem gewonnen Häcksel wird zunächst eine intensive trockene Reinigung mittelst Apparaten und Maschinen vorgenommen.

Reinigung des Häckels.

Der Häcksel enthält Halmteile, Blattscheiden, Blattspreiten, Knoten, taube Aehren Unkrautstückchen, ferner zurückgebliebene Körner, Spreu, Steinchen, Sand, Erde etc.

Für Herstellung von Strohstoff ist es die Aufgabe, nach Möglichkeit die reinen Halmteile von den Knoten, Aehren, Körnern, Unkraut, Sand, Staub etc. zu trennen und diese Aufgabe lösen besondere Maschinen, die Windfegen, deren Grundprinzip den altbekannten Kornreinigungsmaschinen der Landwirte entstammt.

Windfegen.

Schon vor Jahrzehnten war in vielen Strohstofffabriken die Sonderung der geeigneten Strohteile von den ungeeigneten durch einen von einem Ventilator erzeugten Luftstrom bewirkt. Es giebt viele Maschinen verschiedener mehr oder weniger wirksamer Konstruktion, welche man für kleinere Betriebe von den Maschinenfabriken, die sich mit dem Bau landwirtschaftlicher Maschinen beschäftigen, beziehen kann.

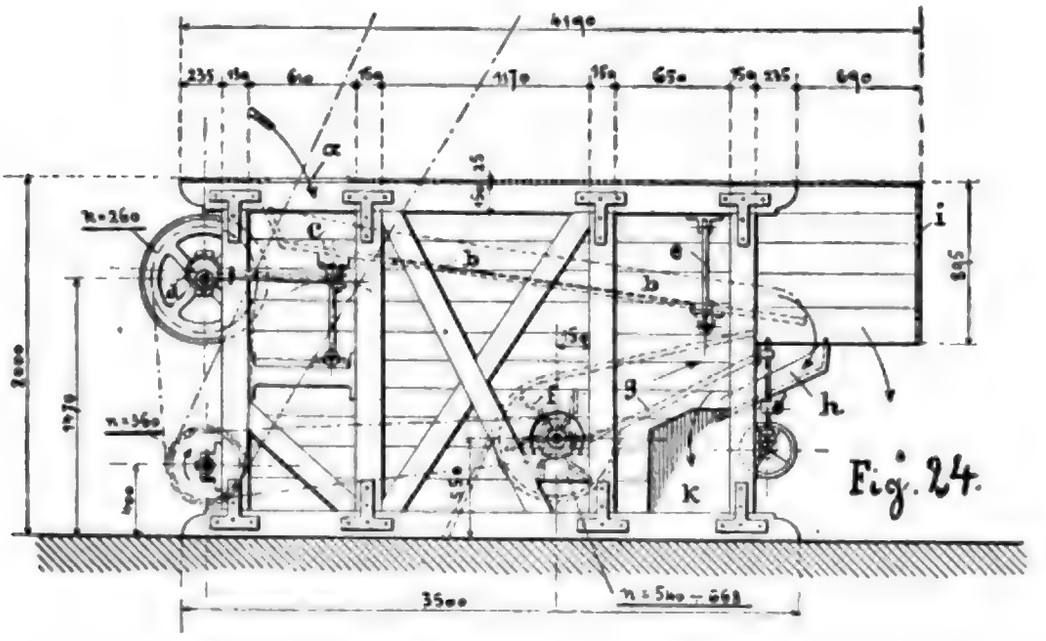
* Leider war eine Abbildung und bessere Beschreibung der Maschine für den Verfasser trotz mehrfacher Briefe an die Firma nicht zu haben.

Digitized by Google

Der Güte des Herrn Direktor W. Schacht-Coswig i/S. verdankt Verfasser die Mitteilung einiger praktisch bewährter Maschinen, welche auch für grosse Betriebe geeignet sind.

W. Schacht'sche Windfege, von H. Füllner in Warmbrunn (Schlesien) ausgeführt.

Fig. 24 und 25 geben einen Aufriss- und Grundrissschnitt der Schacht'schen Windfege, deren Leistungsfähigkeit auf 600 bis 750 kg Häckselsortirung pro Arbeitsstunde angegeben wird. Der rohe Strohhäcksel wird einem Trichter über der Oeffnung **a** durch ein Transportgurt, eine Schnecke oder sonstwie automatisch und kontinuirlich zugeführt und fällt auf das Sieb **b** von Feinheit Nr. 16 bis 18, dessen oberes Ende in Federn bei **c** aufgehängt ist und von den Excentern **d** eine hin- und hergehende, also rüttelnde Bewegung erhält; das untere Ende hängt in Holzfedern



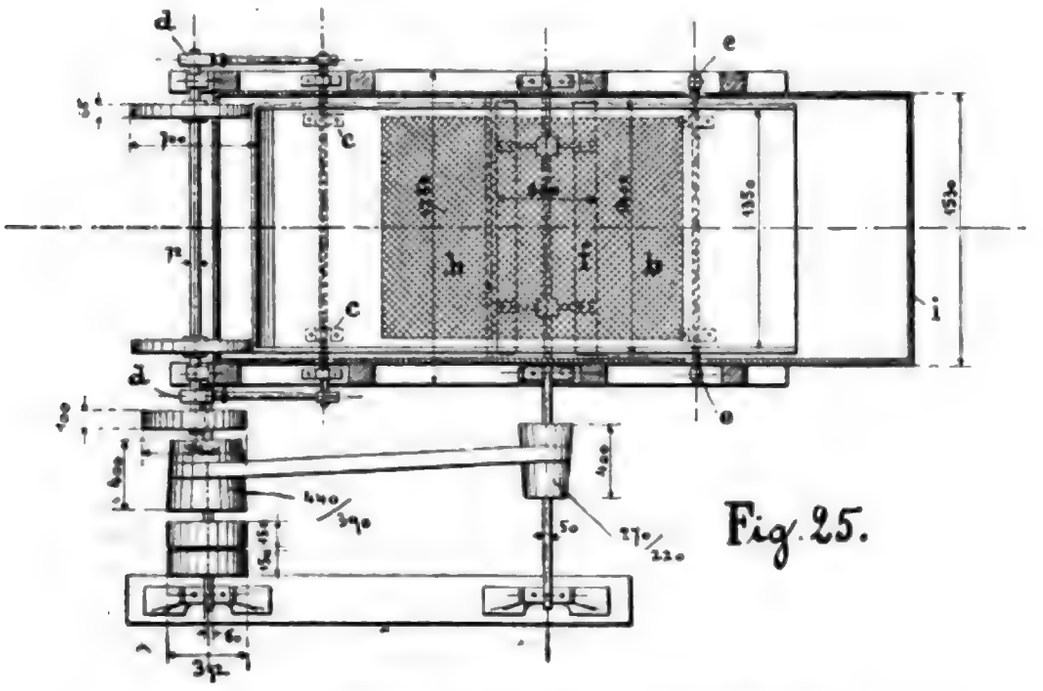


Fig. 24: Aufriss. Fig. 25: Grundrissschnitt.
W. Schacht's Windfege, v. H. Füllner, Warmbrunn gebaut.

Digitized by Google

e und das Sieb ist mit Rahmen zum Auswechseln eingerichtet.

Viele feine Teile wie Spreu, Staub, feiner Sand, Kohlenteilchen und dgl. fallen durch das Sieb und sammeln sich im Kasten unterhalb des Siebes an, so dass am anderen Ende Strohhäcksel, Körner, Packdraht, Steinchen und Unkrautstückchen vom Siebe fallen. Der Ventilator f liegt im Gehäuse g, dessen gerade Teile aus Holz und dessen gebogene Teile aus Eisenblech bestehen, es mündet in Form einer Düse da, wo der Häcksel etc. vom Siebe fällt. Der vom Ventilator ausgehende Wind führt den leichten Strohhäcksel über den schräg gestellten verstellbaren Trog h hinaus gegen die Wand i des Kastens, von wo sie auf den Transporteur zur Kocherei fallen, während die schweren Teile wie Knoten, Aehren, Körner, Steinchen und Unkrautstückchen in den Trog h fallen, von wo aus sie in den Kasten k gelangen.

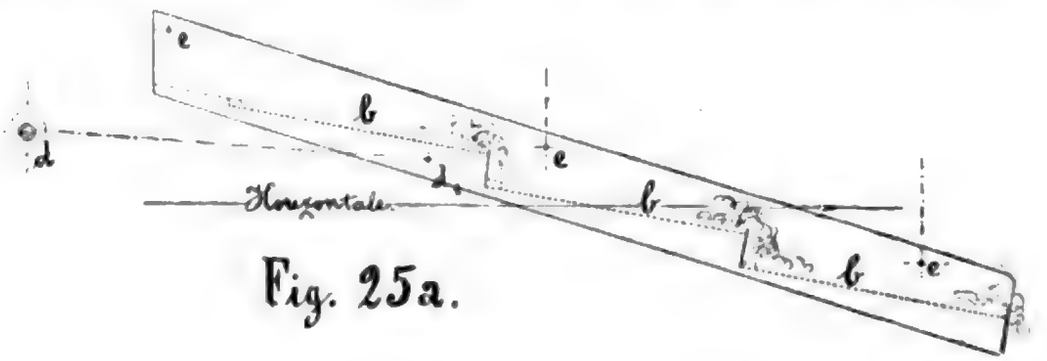


Fig. 25a.

Fig. 25 a. Prinzip des Schacht'schen Stufensiebes

Fig. 25 a gibt noch eine andere weiter vervollkommnete Ausführung, wo das Sieb b, an sechs Punkten e in Federn aufgehängt, in drei Stufen geteilt ist. Der Strohhäcksel wird auf das oberste Sieb fallen gelassen und an jedem unteren Ende der Siebstufen durch eine vorstehende Leiste und durch Herüberwälzen der Strohstückchen gewendet, wodurch die Reinigung des Häcksels erleichtert und vervollkommnet wird.

Fig. 26 im Längsschnitt, Fig. 27 im Querschnitt ist eine weitere Schacht'sche Windfege mit kontinuirlicher Siebreinigung dargestellt.

In den Trichter A fördert ein Trans-

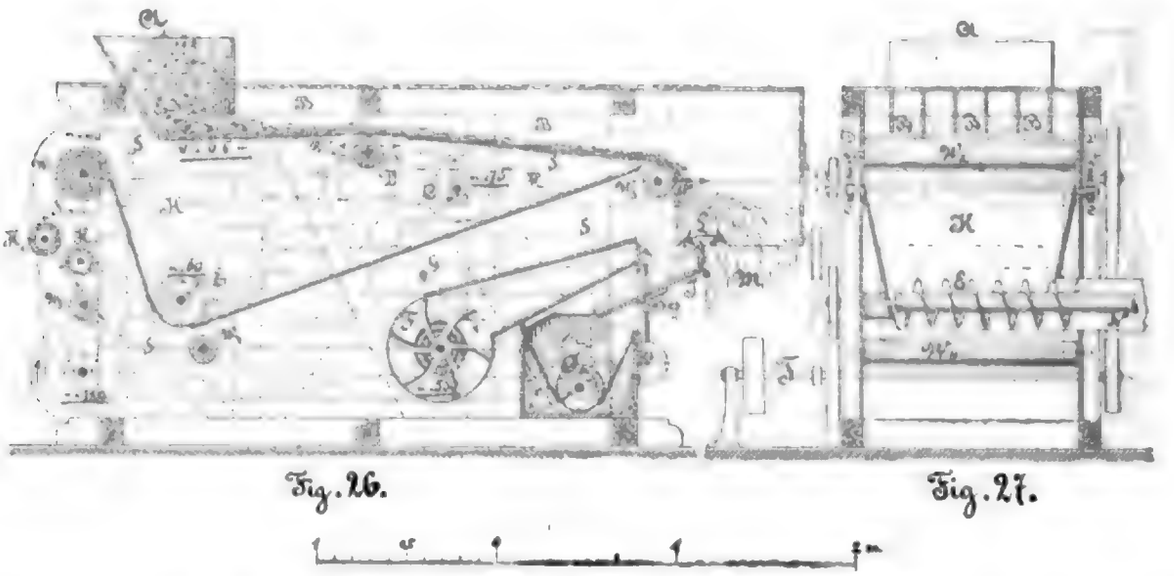


Fig. 26. Fig. 27.

Fig 26 Längsschnitt, Fig. 27 Querschnitt.
Verbesserte Schacht'sche Windfege ausgeführt von H. Füllner, Warmbrunn.

Digitized by Google

portband od. dgl. den Strohhäcksel, derselbe fällt auf ein endloses Sieb **S**. Das Sieb wird von den Walzen **W** getragen und geführt. Walze W_1 setzt das Sieb in stetige Bewegung, und zwar bei einer Breite von 1 m und 400—500 kg Leistung in der Arbeitstunde mit 0,6 m Geschwindigkeit in der Sekunde (36 m in der Minute). Die nach rechts und links horizontal verstellbare Tragwalze W_2 erhält mit dem darauf ruhenden Siebe und dem Häcksel durch eine Schlageinrichtung **D C** 450 Schläge in der Minute, und zwar ist die Stärke des Schlages durch die Stellung der Walze W_2 auf den einarmigen Hebeln D bedingt und veränderbar. Bei der horizontal und verstellbaren Spannwalze W_3 fällt der Häcksel in den vom Ventilator **F** erzeugten Windstrom. Das Sieb wird bei **G** durch ein Blaserohr oder durch eine mechanisch bewegte Bürste vorgereinigt, passirt die Leitwalze W_4, die Führungswalze W_5 und kehrt, von den Rundbürsten H_1 und H_2 gut gereinigt, nach W_1 zurück.

Zur besseren Teilung der Häckselmassen sind an der Decke der Windfege die Brettchen **B** vertikal angeordnet. Durch das Sieb (drillirt Nr. 16—18) fällt Staub, Spreu, feiner Sand, feine Kohle etc. durch, gelangt in den Kasten **K** und wird durch eine Schnecke **E** seitlich und automatisch aus der Windfege gefördert. Der Windstrom besorgt mittelst der verstellbaren Teillippe **L** und dem in Höhe ebenfalls verstellbaren Auffangskasten **J** die Sonderung der schweren Knoten, Eisen, Steinchen, Körner und Unkrautstückchen, welche nach links in den Kasten **O** fallen, während die guten zum Kochen geeigneten Strohteile nach rechts bei **M** niederfallen und in Körben oder auf einem Fördertuch oder dgl. aufgefangen nach den Kochern transportirt werden.

Die Stellung der Lippe L des Kastens J richtet sich nach der Länge des Häcksels, nach der Strohart und nach der Feuchtigkeit des Strohes.

Die Knoten, Körner, Steinchen etc. rutschen vom Kasten J in den Raum O, um durch eine Schnecke oder sonstwie in eine Körnerputzmaschine transportirt zu werden. Der Antrieb aller bewegten Teile der Maschine geht von der Welle **T** aus und sind die eingeschriebenen Umdrehungszahlen (nicht aber alle eingezeichneten Riemenscheiben) für die schon vorn gegebene Leistung der Maschine massgebend, also bei 1 m Siebbreite 400—500 kg Strohhäcksel pro Stunde, bei breiterem Siebe entsprechend mehr.

Der Kraftverbrauch einer solchen Windfege mit 1 m breitem Siebe beträgt 2 bis 2½ PS.

Bei diesen Anlagen trockener Reinigung ergibt Strohhäcksel unserer Getreidestroharten nach Schacht an Gewicht etwa:

3 pCt Staub, Spreu, Müll und Sand,
2 —3 „ Knoten b. schmalen Maschinen
0,6—0,7 „ Knoten } im Grossbetriebe auf
0,5—0,7 „ Körner } breiten Maschinen.

Diese Angaben erschienen bezüglich des Prozentsatzes an Knoten sehr niedrig, indem Verfasser in der Rohstofflehre dieses Werkes II. A. S. 48 bei je einem Roggen- und Weizenhalm ein Knotengewicht von 7,12 pCt. bzl. 6,62 pCt. durch gewissenhafte Bestimmung gefunden hatte. Eine nochmalige Anfrage bei Herrn Direktor Schacht liess denselben bezüglich der von den Maschinen abfallenden Knotenmenge auf seinen Angaben bestehen. Ein anderer Strohstofffabrikant schreibt nun darüber:

> „Ich habe von je 1 kg Roggen- und Weizenstroh, wie es auf die Häckselmaschine kam, die Knoten mit der Scheere herausschneiden lassen, ungefähr in der Grösse, wie sie an der Putzmaschine abfallen:
> Weizen ergab dabei 9,7 pCt. Knoten,
> Roggen „ „ 8,8 „ „
> Auf der Reinigungsmaschine fallen aber nur 0,65 pCt. Knoten ab."

Darnach bestätigen sich die Angaben Schachts und des Verfassers und man ersieht daraus, dass die Reinigungsmaschine sehr wenig Knoten herausbringt und die Hauptmenge (über 90 pCt. derselben) im Kochgut verbleibt.

Nachdem man dieses ungenügende Ergebnis der Absonderung der Knoten kennt, erscheint auch erklärlich, dass viele Halm-

Digitized by Google

teile mit zufällig durchschnittenen Knoten und solche Knoten, die verglichen mit dem daranhängenden Halmteil klein und leicht sind, bei der Sortirung durch einen Luftstrom mit unter die reinen Halmteile gerissen werden, und man muss diese Arbeit als eine ungenügende bezeichnen, ohne vorerst etwas Besseres an ihre Stelle setzen zu können.

Man muss sich also bei den nachfolgenden Arbeitsoperationen der Strohstoffabrikation auch stets bewusst bleiben, dass man vorerst nicht auf knotenfreien Häcksel rechnen kann.

Der Knoten- etc. Abfall von den Reinigungs-Maschinen (Fig. 24 S. 143 bei **K**, Fig. 26 S. 144 bei **O** niederfallend) geht dann durch die nachfolgend beschriebene und dargestellte Putzmaschine, in welcher das wertvolle, noch im Stroh befindliche Korn (Roggen oder Weizen) von den Knoten, Unkrautsamen etc. getrennt wird.

Die Knoten des Strohes kommen am besten auf einen Komposthaufen. Ein öfteres Befeuchten des Haufens lässt einen guten Humus aus denselben gewinnen.

Auch die Spreu und der Müll geben befeuchtet nach längerer Zeit, in welcher eine vollständige Gährung stattgefunden hat, Kompost ab.

Ein Teil der Spreu und des Mülls ist für die Lehmformereien der Maschinenfabriken vorteilhaft verwendbar; auch können diese Abgänge nach Brühen in kochendem Wasser als Viehfutter nutzbar gemacht werden.

Die Putzmaschine.

Der Knotenabfall aus den Strohhäckselreinigungsmaschinen enthält ausser Knoten, gröberen Unkraut-, Kies- und Sandkörnern, auch noch feineren Unkraut-Samen und Getreidekörner. Zur Scheidung dieser verschiedenen Teile und Gewinnung letzterer bedient man sich der Putzmaschinen.

Eine sehr gute bewährte Einrichtung dieser Art ist die

Reinigungsmaschine »Ideal« der Firma Gebr. Röber in Wutha (Thüringen).

Fig. 28 gibt einen Längsdurchschnitt dieser Maschine. Das Holzgehäuse besteht aus festem Holzrahmen, bei welchem die aufrecht stehenden Streben die Beine der Maschine, die unteren wagerechten die Handgriffe bilden.

In der Innenseite des Rahmengerüstes sind die Seitenwandungen aus einzelnen schmalen genuteten und gespundeten astfreien Fichtenbrettern zusammengesetzt und befestigt. Zwischen diesen Wandungen sitzt der Aufschüttrumpf **A** mit dem Stellschieber und der stellbaren Speisewalze bei **m**. Darunter befindet sich der Schüttel-

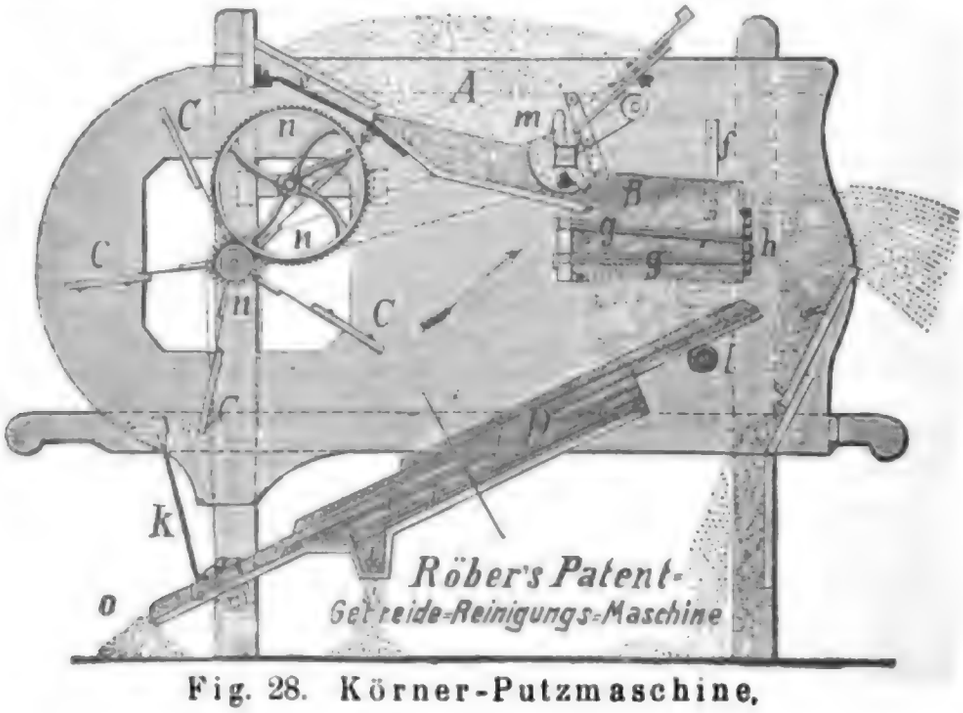


Fig. 28. Körner-Putzmaschine.

Digitized by Google

kasten **B** mit den Spreusieben **gg**. Am hinteren an der Peripherie mit Blech verschlossenen Kasten ist ein fünfschaufliger Windflügel **C** angebracht. Der von demselben erzeugte Wind geht in aufsteigender Richtung (Pfeilrichtung) durch und über die Spreusiebe. Im unteren Teile der Maschine befindet sich der Sortirkasten **D** mit den zwei untereinander liegenden langen Sortirsieben **ii**. Der Schüttelkasten **B** ist hinten an einem Flacheisenstabe und vorn an zwei starken Lederriemen **f** aufgehängt; die einschiebbaren 2 oder 3 verzinkten Spreusiebe **g** lassen sich unabhängig von einander in ihrer Neigung leicht verstellen und sicher befestigen, so dass die Arbeit der Maschine leicht regulirt werden kann und ein Herausfallen der Spreusiebe ausgeschlossen ist.

Der Sortirsiebkasten wird von den Rollen **l** und Aufhängern **k** getragen. Eine durch Riemen getriebene Kurbelwelle setzt den Siebkasten in rüttelnde Bewegung.

Die Triebräder **n**, wenn solche (bei Handbetrieb) nötig sind, befinden sich im Innern der Maschine.

Der Windstrom kann hinsichtlich seiner Stärke durch innere Schiebebretter regulirt werden.

Die Schüttelung des Spreusiebschüttelkastens **B** wird durch eine äussere Welle die durch konische Räder von der Ventilatorwelle angetrieben wird, besorgt, ebenso wird die Speisewalze bei **m** durch Riemenscheiben und Riemen in Drehung versetzt.

Die Arbeit der Maschine ist folgende: Die durch die Schüttelsiebe der Häckselreinigungsmaschine, etwa wie Fig. 26 S. 144, gegangenen Teile des Strohes werden periodisch oder automatisch-kontinuirlich auf den Rumpf **A** Fig 28 geschafft und die Speisewalze **m** wird der Leistung entsprechend eingestellt. Die Stärke des Windes wird so regulirt, dass die Spreu, Aehren, Strohteile etc. von den Sieben aus der Maschine fliegt, Körner und schwere Teile aber durch die Siebe **g** passiren und auf die Sortirsiebe **l** fallen. Hier erfolgt die zweite Sortirung in **gute Körner, Schmachtkörner**, sowie schwächeres Korn und kleine runde Unkrautsamen, die in diese 3 Teile getrennt durch zwei seitliche Abläufe und hinten bei **O** aus der Maschine fallen.

Die Leistung einer solchen Maschine Nr. III für Kraftbetrieb à Stunde ist etwa der Spreuteildurchgang von 3000 kg Häcksel. Solche Maschine wiegt etwa 200 kg, kostet M. 190 ab Wutha und braucht zum Betriebe etwa ½ PS.

Dimensionen und Preise einfacher Exhaustoren der König Friedrich August-Hütte, Pottschappel b. Dresden.

Nr.	Leistung cbm. Luft à Min. ca.	Preis M.	Drchm. des Flügelrades in mm	Umdr. pro Min. ca.	Eintritts-Oeffnung Durchm. ca. mm	Riemenscheiben Durchm. & Br. ca. mm	Höhe des Exhaust. ca. mm	Doppel-Exhaustor Preis M.
30	60	225	455	2100	280	135 × 130	670	425
35	90	300	550	1800	330	150 × 150	890	480
40	125	400	615	1600	380	170 × 160	1015	620
45	155	495	685	1400	435	205 × 190	1140	815
50	215	640	765	1300	485	215 × 215	1270	1065
55	235	800	840	1150	535	240 × 230	1395	1315
60	295	1010	925	1100	700	355 × 165	1525	1565
70	435	1350	1115	900	760	450 × 190	1780	—
80	585	1765	1220	800	935	460 × 190	2030	—

Digitized by Google

Der Häckseltransport geschieht vorteilhaft durch Exhaustoren, welche gewöhnlich den Stohhäcksel ansaugen und bei Zwischenschaltung einer Staubkammer Häcksel und leichte Teile (Staub etc.) trennend, den Häcksel auf die Reinigungsmaschine befördern.

Nach einem vorliegenden Prospektblatt baut die König Friedrich August-Hütte in Pottschappel b./Dresden solche Exhaustoren mit Stahlgehäuse, welche sich ganz besonders zur Fortschaffung von Häcksel und Holzspänen der Zellstofffabriken eignen. Die Firma gibt umstehende (S. 147) Tabelle der von ihr gebauten einfachen Exhaustoren.

Die Firma baut auch Doppelexhaustoren; diese haben dieselbe Tourenzahl, leisten das Doppelte und brauchen die doppelte Kraft.

Dem Verfasser ist von kompetenter praktischer Seite empfohlen, den

R. Dietrich'schen Patent-Rasp-ler-Exhaustor*

hier aufzuführen. Derselbe ist geeignet, neben dem Transport des Häcksels noch die Strohteile, besonders die Knoten zu zerquetschen. Das Quetschen kann je nach dem zwischen den Grundwerkmessern und den Flügelmessern gelassenen Spielraum weniger oder energischer ausgeübt werden.

Ein weiterer Vorteil des Strohquetschens, resp. der schlagenden und kratzenden Wirkung der Messer auf die Strohteile ist der, dass Staub, Spreu und Sand von den Halm- etc. Teilen besser getrennt werden.

Tafel 29, Fig. 1 S. 149 gibt einen Querschnitt, Fig. 2 eine Ansicht, Fig. 3/4 die Form der Grundmesser, Fig. 5/6 die Form der Flügelmesser.

Die Tafel 29 zeigt das grosse Modell des Raspler-Exhaustors, der incl. Tigelgussstahlmesser M. 1750 kostet; je nach der Druckhöhe (3—20 m), auf welche der Häcksel befördert werden soll, erfordert derselbe 5—20 PS zum Antriebe. Ein weiteres kleineres Modell kostet incl. Tigelgussstahlmesser M. 1120 und braucht entsprechend weniger Kraft zum Betriebe. Nachtrag s. S. 152 r. unten.

* D. R. P. Nr. 97391.

Der Spänesammler (Cyclon, Isolator) dient zur Trennung der Häcksel- oder anderer Spanteile (etwa Holzspäne) von der zum Transport dienenden Pressluft, wobei es für unsere Fabrikation erwünscht ist, dass ganz feine leichte Staub- und Spreuteile mit der entweichenden Luft entfernt werden.

Der Apparat besteht aus einem vertikal angeordneten hohlen cylindrischen Oberteil und einem ausschliessenden, vertikalen, hohlen, kegelförmigen Unterteil.

Die vom Exhaustor (zwischen Häckselmaschine und Spänesammler) angesaugten Strohteile oder Späne werden mittelst eines entsprechend weiten Rohres R Fig. 30 und 31 horizontal und tangential zu der cylinderischen Wandung des Oberteiles in den Spänesammler geblasen. Alle Stroh- (resp. Holzspan-) teile werden dadurch an

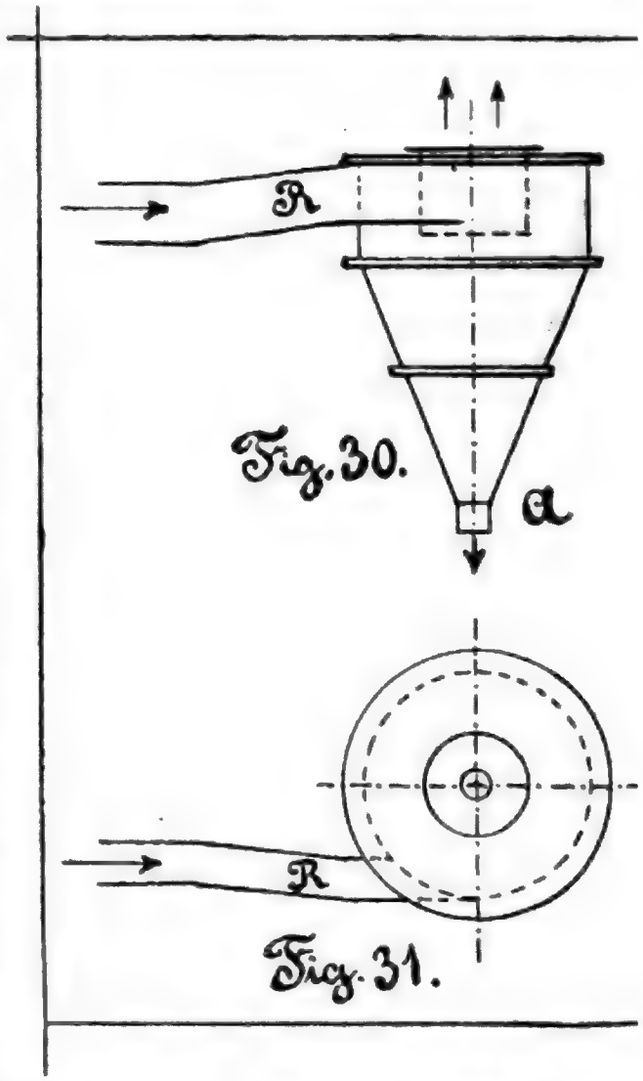


Fig. 30 und 31. Auf- und Grundriss des Cyclon.

Digitized by Google

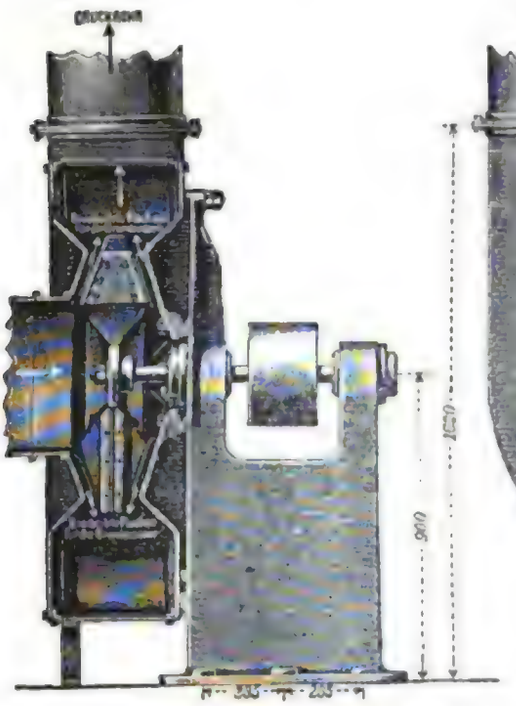


Fig. 1.

Fig. 2.

Grosses Modell.

Tiegelgussstahlmesser.

Fig. 5.

Fig. 6.

Flügelmesser.

Fig. 3.

Grundwerkmesser.

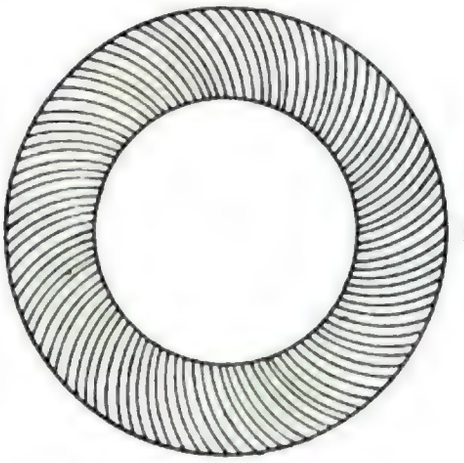


Fig. 4.

Taf. 29. R. Dietrich Merseburg. Patent-Raspler-Exhaustor.

die Cylinderwandung angedrückt und gleiten an den glatten Wänden des Cylinders und des Kegels nach dem unteren, offenen, entsprechend weiten Spitzenansatz **A** des Kegels, durch den sie sich, am besten direkt in den Aufschütt-Trichter der Strohreinigungsmaschine, vgl. Fig. 35 S. 151, entleeren. Die Luft, nur mit sehr leichten Teilen vermischt, sondert sich hierbei vollständig vom Häcksel (oder von den Holzspänen) und tritt durch einen grösseren, cylindrischen, nach innen reichenden hohlen Stutzen im oberen Deckel ins Freie.

Die König Friedrich August-Hütte in Pottschappel b. Dresden baut derartige Spänesammler nach ihrem s. Z. D. R. P. 39219.

Digitized by Google

Hauptmaase und Preise des Spänesammlers der König Friedrich August-Hütte.

Nr.	Raummaasse		Zuführkanal in mm		Preis M.	Gewicht Netto kg
	Durchm. mm	Höhe mm	Rechteck	entspr. Durchm.		
4	1400	2340	230 × 230	260	550	100
5	1725	2800	255 × 305	315	650	124
6	2080	3280	305 × 405	400	780	203
7	2390	3710	405 × 560	540	930	287
8	2695	4240	510 × 760	700	1100	320
9	3000	4750	560 × 865	790	1250	600
10	3330	5740	610 × 1070	910	1600	700

Um durch diese Cyclone aus dem Strohhäcksel nach Möglichkeit Staub, Spreu und Müll abzusondern, hat Schacht die Mantelbleche dieser Apparate aus fein gelochtem Blech hergestellt und der erzielte Effekt ist ein sehr zufriedenstellender. Die Ausbildung, Anordnung und Aufstellung dieser Cyclone muss dann natürlich eine andere sein.

Andere bewährte Transportmittel für Strohhäcksel (und Holzspäne) sind die Becherwerke für Transport in vertikaler oder zur horizontalen geneigten Richtung, ferner die Transportschnecken die in den Fig. 32 und 33 mit angedeutet sind. Auch kann man sich vorteilhaft der Transportgurte bedienen, welche den gereinigten Häcksel in horizontaler und geneigter Richtung auf kürzere und weitere Strecken nach den Kocherböden transportiren.

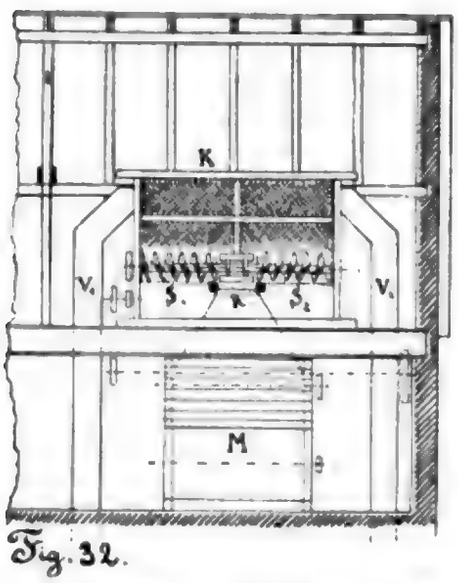


Fig. 32.

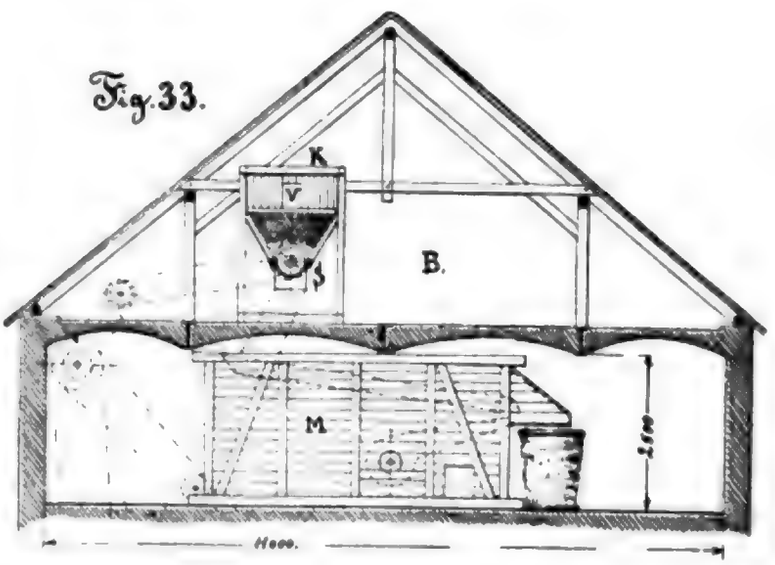


Fig. 33.

Fig. 32 und 33. Häckselreinigungs-Anlage nach Schacht.

Disposition einer Häcksel-Reinigungsanlage nach Schacht.

Von den im Parterre aufgestellten Häckselschneidemaschinen wird der Häcksel mittelst eines Ventilators durch die Rohre V_1 oder V_2 Fig. 32 oder durch beide zugleich in einen Kasten K, Fig. 32 und 33 geblasen. Die Wände dieses Kastens sind von Sieben gebildet. Die Blaseluft mit dem feinen Staub verteilt sich im Bodenraum B und dieser dient also als geräumige Staubkammer. Eine Rechts-

Digitized by Google

schnecke S_1 und eine Linksschnecke S_2 transportiren den niederfallenden Häcksel nach der Mitte einem Rührer **R** zu, der denselben nochmals auflockert und durch einen entsprechenden Schlot auf das Schüttelsieb der Häckselreinigungsmaschine **M** fallen lässt.

Häckselschneide- und Reinigungsanlage von Ernst Grumbach & Sohn, Maschinenfabrik zu Freiberg i. S. Von den im Parterre aufgestellten Häckselmaschinen **H** wird das geschnittene Stroh samt Staub und allen anderen Unreinigkeiten von dem in einem Obergeschoss stehenden Ventilator **V** durch Rohr R_1 in die Staubkammer **S** gesaugt, in welcher unter dem oberen Boden ein Sieb angeordnet ist; durch dieses und das Saugerohr R_2 gelangt der Staub und die feine Spreu in den Ventilator, welcher diese Verunreinigungen nach einer weiteren grossen Staubkammer etwa einem toten Dachraum od. dgl. bläst. Der entstäubte Häcksel fällt in der Staubkammer **S** nach abwärts, wird hier durch einige Rührer locker gehalten und durch einen am unteren Teil der Staubkammer angebrachten Hahn auf die darunter stehende Sortir- und Reinigungsmaschine **W** geführt. Hier werden die Knoten, Körner, Steine etc. von dem guten Häcksel in schon früher beschriebener Weise getrennt und der Häcksel mit irgend einer entsprechenden Einrichtung, Laufgurten oder dgl., zu den Kochern befördert. Die Knoten, Körner etc. aus der Reinigungsmaschine **M** werden

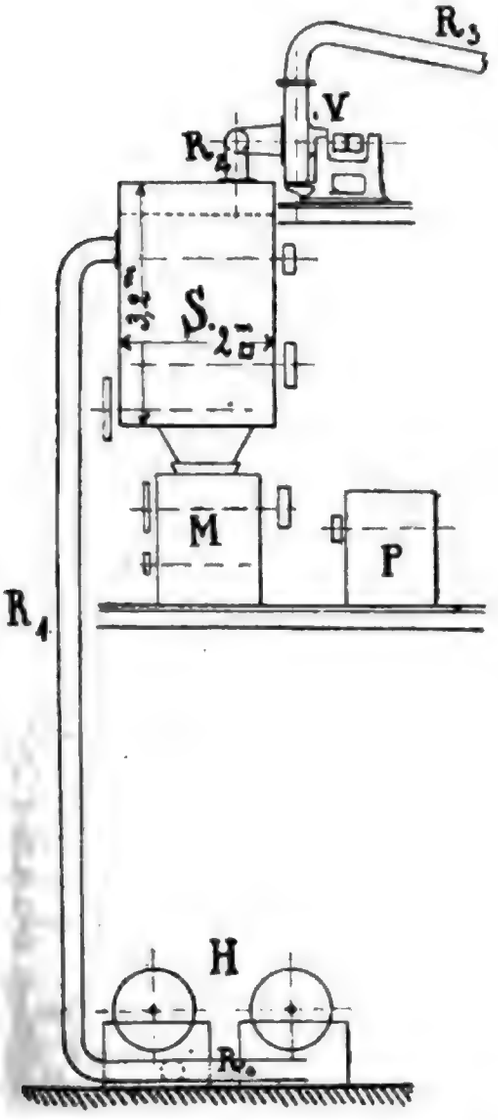


Fig. 34. Häckselschneide- und Reinigungs-Anlage nach Nemethy.

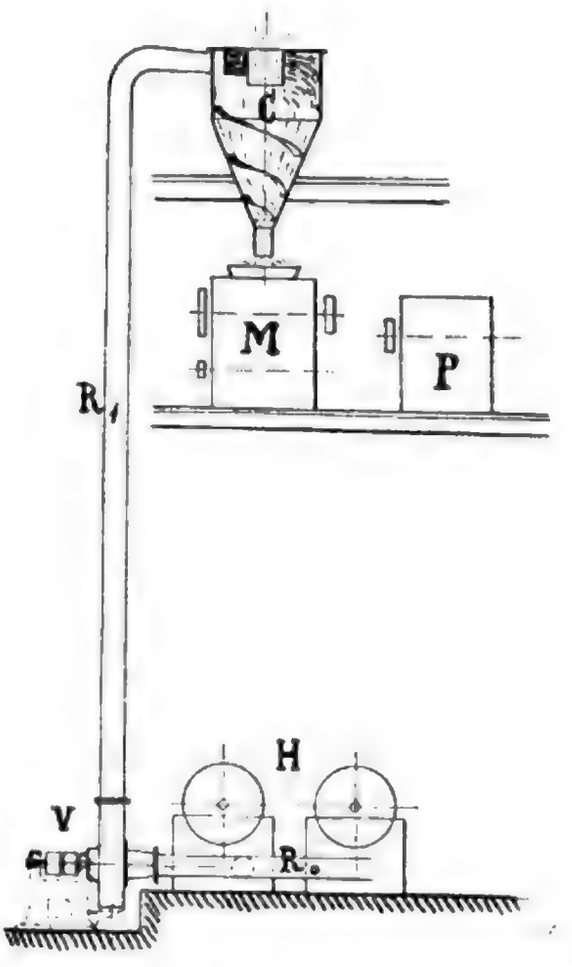


Fig. 35. Häckselschneid- und Reinigungsanlage mit Cyclon.

Digitized by Google

in die Putzmühle **P** befördert und in dieser sortirt.

Diese von Direktor Nemethy zuerst angegebene Einrichtung bewährt sich sehr gut und hat ganz besonders den grossen Vorteil, dass bei bester Reinigung des Häcksels jede Belästigung der Arbeiter durch Staub vermieden ist. Durch geeignete Windführung lässt sich auch eine ausgezeichnete Lüftung des Kocherraumes erzielen.

Eine Häckselschneide- und Reinigungsanlage unter Verwendung eines Cyclon ist Fig. 35 umstehender Seite skizzirt.

Der Häcksel der Schneidemaschine **H** fällt in das Saugerohr R_0 eines Ventilators **V**, dieser bläst denselben mit Luft vermischt durch das Rohr R_1 in einen auf einem Staubboden aufgestellten Cyclon **C**, aus dem der Häcksel direkt in die Reinigungsmaschine **M** fällt, um wie vorbeschrieben weiter gereinigt zu werden.

Herr Direktor Schacht gibt nach Druck des S. 145 schon Gesagten noch aus seiner reichen Erfahrung folgende Resultate bekannt und knüpft daran wichtige Schlüsse:

In einer kleinen Strohstoff-Fabrik mit 1000 t Jahresleistung kommt man mit einer 1 m breiten Schacht'schen Windfege gut zurecht. Es wurden dabei aus Magdeburger Weizenstroh abgeschieden im Durchschnitt

2,7 pCt. Knoten, Aehren und Unkraut,
0,4 „ Körner,
1,8 „ Staub, Spreu und Müll,

4,9 pCt. vom Strohgewicht.

In einer anderen Fabrik mit grosser Produktion diente eine 1,5 m breite verbesserte Windfege; dieselbe sortirte 3,22 pCt. Knoten, Aehren und Unkraut, 0,75 pCt. Körner aus dem Strohhäcksel.

In Grossbetrieben (Jahresleistung je etwa 5000 t Strohstoff) wurden mit Füllner-Schacht'schen Windfegen nach grossen Jahresdurchschnitten nur

0,48—0,76 pCt. Knoten, Aehren und Unkraut,
0,53—0,74 „ Körner,

1,01—1,50 pCt. schwerer Abfall vom Strohgewicht aussortirt, wobei die letzte Angabe sich auf vorwiegend Roggenstroh bezieht.

Schacht fand bei Ausschneiden mit der Scheere und genauem Scheiden mit der Hand in 5 kg Rohstroh:

3959 g	gutes Stroh	79,18 pCt.
424 g	Aehren und Körner	8,48 „
365 g	Knoten	7,30 „
252 g	Sand und Verlust	5,04 „
5000 g	Total	100,00 pCt.

Im Stroh sind also thatsächlich 15,78 pCt. Aehren, Körner und Knoten enthalten.

Die Sichtungsarbeit der Windfege ist in Bezug auf die Absonderung von Knoten, Aehren und Unkraut also eine ganz unzulängliche.

Es wird für Grossbetriebe daher vorteilhafter sein, von der trockenen Ausscheidung der Knoten ganz abzusehen, denn es kann in der Fabrikation gleichgiltig sein, ob man von 7,30 pCt. Knoten die 0,62 pCt., also noch nicht 9 Teile von Hundert herausbringt, oder darinlässt, dies umsomehr, als die Abscheidung der schweren Teile nach der Aufschliessung des Rohmateriales durch geeignete Schwemmanlagen auf nassem Wege in sehr vollkommener Weise gelingt.

Nachdem es ihm (Herrn Direktor Schacht) gelungen ist, die Cyclone als Seperatoren derartig zu gestalten, dass sie bei der trockenen Reinigung den Transportwind zur Entfernung des Staubes, der Spreu und des Mülls aus dem Häcksel nutzbar werden lässt, wird es zukünftig genügen, den von den Cyclonen kommenden Häcksel über ein einfaches Putzsieb oder durch eine einfache Drehtrommel (Trieur) zu schicken und dadurch die Körner abzusondern.

Der Häcksel wird in diesem Falle mit allen Knoten, leeren Aehren und Unkraut in die Kocher gefüllt und die Absonderung aller schweren Teile dem nassen Schwemmverfahren vorbehalten.

Die trockene Reinigung und die Entfernung der beim Kochen hart bleibenden Teile würde sich demnach für Strohzellstoff ganz ähnlich gestalten, wie wir sie später bei der Sulfit-Holzzellstoff-Fabrikation kennen lernen werden. Auch bei letzterer ist es so gut wie ausgeschlossen, alle Aeste und schwerer aufschliessbaren Teile vor dem Kochen zu entfernen; man überlässt daher deren Abscheidung ebenfalls einem Schwemmprozess.

Nachtrag: Herr R. Dietrich teilt mit, dass er noch eine mittlere Grösse seines Raspler-Exh. für M. 1500 baut. Dass Strohblasen nicht so viel Kraft, wie vorn für Holzspäne angegeben, brauche und dass die Druckrohrweiten 40, 30 u. 25 cm seien.

Das Holz.

Wir sind in Deutschland bezüglich des Rohmaterials für Holzzellstoff zunächst auf das Durchforstungs- und Einschlagholz unserer Staats-, Herrschafts-, Gemeinde- und Privatforsten angewiesen. Ferner können die Abfallhölzer von Sägereien und Holzverarbeitungsanlagen hie und da in Betracht kommen. Der deutsche Wald (auch der Privatbesitz) steht seit vielen Jahrzehnten unter staatlicher Aufsicht, welche einen nachhaltigen Zuwachs gewährleistet und eine Vermehrung des letzteren neuerdings anstrebt, teilweise z. B. in Sachsen durch kürzere Umtriebszeit auch erreicht hat. Ebenso sind die Landesregierungen dabei, die Forstflächen durch Neuanforstungen zu vergrössern.

Da in den Fabrikationszentren aber trotzdem das Holz für Holzschliff und Holzzellstoff enorm im Preise gestiegen und an manchen Orten nicht mehr zureichend zu beschaffen ist, so hat man auch Holz aus Böhmen, Mähren, Skandinavien und Russland in grösseren Mengen beziehen müssen.

Das zur Zellstofffabrikation bestgeeignete Holz ist das der Fichte (Abies excelsa), weniger gut ist das der Weisstanne (Abies pectinata). Das Holz der Kiefer (Pinus sylvestris) wird vorwiegend in Natron- oder Sulfat-Zellstoff verarbeitet und nur vereinzelt zur Sulfit-Zellstofffabrikation verwendet.

Auch das Kiefernholz soll nach Mitteilung einiger Fabrikanten zur Sulfitzellstofffabrikation tauglich sein. Ein norddeutscher Zellstofffabrikant verwendet vorwiegend jüngeres Kiefernholz, am liebsten, wenn es gespalten und Monate, oder über ein Jahr lang luftig gelagert ist. Ein anderer norddeutscher Fabrikant verwendet nur 20 bis 40 Jahre altes Kiefernholz, welches mindestens $^2/_3$ vom Durchmesser aus Splint besteht, oder von älterem Kiefernholz nur die Schalen oder Schwarten aus Holzsägereien, die von Borke, Aesten und Kern befreit werden.

Das Splintholz des Kiefernstammes ist, wie in der Rohstofflehre hervorgehoben wurde, sehr faserreich; man gewinnt nach mehrfachen Feststellungen im grossen Betriebe vom lufttrockenen Splintholzgewicht der Kiefernstämme 50 bis 55% Sulfitzellstoff lufttrocken.

Das Kiefernholz ist wegen der grösseren Widerstandsfähigkeit des Kernes gegen die Sulfitkochlaugen, was auf den Harzreichtum desselben zurückzuführen ist, für Sulfitzellstoff-Herstellung wenig beliebt, doch haben, wie gesagt, einige Fabrikanten brauchbare Methoden gefunden, auch Kiefernholz in Sulfitzellstoff umzuwandeln.

Bei stärkerem Kiefernholz dürfte eine Trennung des Splintes vom Kern und die Verarbeitung jedes dieser Holzteile für sich wegen deren verschiedenen Verhalten beim chemischen Aufschluss empfehlenswert, ja nötig sein.

Die Laubhölzer Deutschlands, welche hie und da, wie beispielsweise die Rotbuche (Fagus silvatica), noch im Ueberfluss vorhanden sind, lassen sich mit wenigen Ausnahmen sehr leicht in Zellstoff verwandeln, doch hat der vorzüglich zarte, kurze und weiche Laubholz-Stoff bisher wenige Liebhaber und Abnehmer gefunden, was indessen bei grösser werdendem Holzmangel sich auch einmal anders stellen könnte. In den letzten Jahren hat Verfasser einige gute weisse und hinreichend feste Druckpapiere aus deutscher Rotbuche eingesandt erhalten, das eine davon aus Buchenholz-Natroncellulose von Dalbke.*)

Ueber die Produktionsmengen und die Baumgattungen etc. des deutschen Waldes, sowie über die Kenntniss des Holzes giebt die Rohstofflehre II A. S. 20—43 die näheren Aufschlüsse.

Nachdem die Cellulosefabrikation in Deutschland in den letzten zwei Jahrzehnten einen bedeutenden Umfang angenommen

*) Nach dem Wochenblatt Jg. 1900 S. 211 und 399 sind 1898 von einer ungenannten Cellulosefabrik, 1899 von Herrn Kommerzienrat M. Dresel in Dalbke schöne Zellstoffe aus Buchenholz hergestellt und gute Zeitungs- und bessere Papiere daraus gefertigt worden, die hoffen lassen, dass der Buchenzellstoff sich demnächst ein Absatzgebiet erobert.

Digitized by Google

hat, benennen die Forstleute, Holzhändler und Fabrikanten das für dieselbe eingeschlagene und gehandelte Holz mit «Celluloseholz».

Wichtig ist für den Verkäufer und Käufer die Erhebung der Quantität; über dieselbe ist bereits II. A. S. 22 und 23 die Rede gewesen.

Celluloseholz wird vielfach in Raummetern (rm.) oder Ster in 1 bis 2 m langen Rundholzstücken aufgestellt, ausgemessen und gehandelt.

Die Forstbeamten halten auf richtige Masse in der Länge der Einzelstücke, der Breite, der Höhe, sowie gute Schichtung der Stösse. Es ist auch stellenweise gebräuchlich, ein Uebermass zu geben, was dem Käufer zu Gunsten kommt.

Mit 1 rm Rundholz kauft man nur einen Teil von einem Festmeter (fm) oder Kubikmeter Holz. Es existiren in den Werken der Forstbenutzung Tabellen des annähernden Festholzgehaltes im rm Rundholz. Diese sind für den Cellulosefabrikanten nicht ganz massgebend, da er beim Schälen des Holzes vom guten Holze verliert.

Jeder Fabrikant sollte für die ihm zur Verfügung stehende Holzsorte eigene Bestimmungen machen, wie viel Festholz er durchschnittlich aus 1 rm seines Holzes gewinnt. Der Verlust beim Schälen hängt ja bekanntlich ab von dem Durchmesser der Holzstücke, von der Feinheit der Rinde, von der Menge und Form der Aeste und von der Tiefe, auf welche die Rinde vom Holze entfernt wird.

Aus vielen Untersuchungen in dieser Richtung kann Verfasser folgende Mittelwerte für Nadelrundholz in 1 m Länge angeben:

1 rm bei	10—20	cm Zopfstärke	=	0,66—0,72	fm	weissgeschältes Holz
„ „ „	10—15	„ „	=	0,61—0,65	„	„ „
„ „ „	7—10	„ „	=	0,48—0,50	„	„ „
„ „ „	4—8	„ „	=	0,25 0,35	„	„ „

Man muss sich also klar sein, dass man bei Verarbeitung dünner Holzsortimente schon wegen geringen Festholzgehaltes aus 1 rm nur die Hälfte, ja noch weniger Cellulose wird gewinnen können, als aus starken Sortimenten.

Das Verkaufsmass für Celluloseholz wird aber auch, speziell bei längeren Klötzen, nach dem Kubikinhalte der einzelnen Baumstücke von 2,5 bis 6 m und mehr Länge in Festmetern (fm) bestimmt.

Die Kubikinhaltsbestimmung der Rundhölzer kann in mehrfacher Art geschehen; entweder wird der Rundblock als Cylinder, als abgestumpfter Kegel (vergl. II A. S. 23 l. Sp.), oder als parabolischer Kegelstutzen berechnet, oder man wendet Formzahlen und Erfahrungstafeln an.

Die Stammkubirung als Cylinder durch Erhebung des mittleren Durchmessers in der Mitte des Stammes und dessen Länge ist unter allen Methoden für die praktische Anwendung am meisten zu empfehlen.*)

Sie gibt auch hinreichend genaue Resultate und für den Käufer keine Nachteile, wenn, wie es vielfach üblich ist, bei der Aufnahme der Durchmesser der Ueberschuss über den ganzen cm stets schwinden gelassen wird, oder nur die vollen Centimeter in Anrechnung gebracht werden.

In allen deutschen Staaten ist es Vorschrift, die Länge der Stämme und Abschnitte nach vollen Metern und geraden Zehnteln (0,2, 0,4, 0,6 etc.) desselben, den Durchmesser in Centimetern und den Kubikinhalt in Kubikmetern mit zwei Dezimalstellen auszudrücken.

Während die Erhebung des Durch-

*) Tabellen, um aus mittlerem Durchmesser oder mittlerem Umfang und Länge der Holzblöcke den Inhalt in fm fertig berechnet ablesen zu können, kann man in jeder Buchhandlung kaufen, oder doch bestellen.

Digitized by Google

messers sonst in Deutschland in der Mitte geschieht, hatte man in den sächsischen, gothaischen, greizischen und braunschweigischen Waldungen bei Klötzen von 4 bis 5 m Länge die Stärkemessung am dünnen Ende (Zopf) und die Kubirung nach Formzahlen noch 1876 beibehalten und teilweise noch heute (1900) im Gebrauch.

Die Stärkemessung sollte billigerweise nur am entrindeten Stamme stattfinden, doch sind in dieser Richtung noch verschiedene Gebräuche in Kraft.

Beim Stammholzhandel sind andere Faktoren massgebend, auf die indessen hier nicht eingegangen werden kann.

Das Holz bleibt beim Transport entweder, wenn auch seltener, in der Rinde, oder es wird im Walde teilweise entrindet (geplätzt), oder fast ganz entrindet (vorgeschält), oder bei Gewinnung der Fichtenrinde als Gerberlohe vollständig von Rinde und Cambium (Bast) befreit (vergl. III A. S. 5 u. S. 257).

Das Holz darf, wofern es sich um Ia Zellstoff-Herstellung handelt, nicht verschmutzt und sollte frei von Rissen sein, da sich bei längerer Lagerung auf dem Fabrikhofe Flugasche etc. in den letzteren anhäuft. Am besten wird es also in der Rinde, oder in teilweise noch darangelassener Rinde transportirt. Im ersteren Falle darf es aber nicht lange lagern, da sonst leicht Borkenkäfer sich darin ansiedeln, die das Holz minderwertig machen. Man vergleiche II. A. S. 24.

Für den Cellulosefabrikanten ist nun die Güte des Holzes noch besonders beachtenswert. Es tritt immer für ihn die Frage auf, welche Holzart und Holzstärke liefert per Festmeter quantitativ die höchste Ausbeute, qualitativ die längste, feinste und festeste Cellulose.

So wurde beim Kochen von Natronzellstoff gefunden, dass das dünnste Kiefernholz pro wirklichen Festmeter 35 bis 40 Prozent weniger Stoffausbeute und viel mehr Aeste ergab, als das starke Holz von 15—20 cm Durchmesser.

Der Zellstoff-Fabrikant muss diese Verhältnisse genau kennen und bei seinen Ankäufen berücksichtigen! So darf er bei gleicher Holzart, wenn er dünnste Prügel verarbeiten will, für diese höchstens $^1/_3$ von dem Preise als für 15—20 cm starkes Holz bezahlen. Richtiger wäre es, ersteres nur $^1/_4$ des letzteren zu veranschlagen, denn er hat bei dünnem Holz auch noch mehr Auslagen für Transport, Schälen, Schneiden und Sortiren.

Bezüglich der Qualität des gewonnenen Stoffes, so gibt, wie früher öfters hervorgehoben, das schlankgewachsene gesunde Stammholz unserer Coniferen (besonders dessen Splintteile) die längst- und feinstfaserige Cellulose. Dünnes Durchforstungs-Zopf- und Zweigholz ergeben geringere Stoffqualität. Kranke Hölzer sollten von der Verarbeitung zu Ia Zellstoff ausgeschlossen sein.

Weitere nähere Aufschlüsse über Holz sind in der Rohstofflehre II A. S. 20 bis 43 zu finden.

Holzreinigung oder Holzputzerei.

Dieser wichtige Teil der Zellstofffabrikation ist im Abschnitt Holzschliff III A. S. 5 bis 25, S. 223/4 und 257/8 auch für Zellstoffherstellung ausführlich mit behandelt und dort nachzulesen.

Holzzerkleinerung und Holzsortirung.

Die Art der Zerkleinerung des geschälten weissen Holzes, sowie die Entfernung der im Holze steckenden Aeste, der harzigen und sonst nicht geeigneten (rotfaulen etc.) Splint- und Kernteile sind für den chemischen Aufschluss des Holzes zu Zellstoff von einschneidender Bedeutung, indem die Stärke der Lösungen und die Methode des Kochens davon abhängig zu machen sind.

Die Zerkleinerungsart, die Reinheit der Sortirung und die folgenden Kochmethoden bedingen andererseits in erster Linie die Güte des gewonnenen Zellstoffes.

Die älteste Zerkleinerungsart des Holzes für Zellstofffabrikation ist die des Zerteilens in 10 bis 20 mm dicke schräggehackte Scheiben, welche dabei in der Hauptsache in Brocken zerfallen.

Digitized by Google

Vorbildlich mag den ersten Fabrikanten Watt, Burgess und Tilghman in Amerika, Houghton, Lee, Sinclair und Nicol in England, Dresel, Behrend und Ungerer in Deutschland resp. Wien die Farbholzraspel oder die Hackmaschine gewesen sein.

Verfasser fand bei seinem Eintritt in die Praxis der Natron-Holzzellstofffabrikation Deutschlands (1875) drei Zerkleinerungsarten des Holzes vor, nämlich:

1) Spalten des stärkeren Rundholzes, und Schräghacken der Scheite und dünneren Prügel auf Maschinen mit vertikaler, mehrmesseriger, schwerer Scheibe (Ungerer).

2) Schräghacken der Rundholzstücke jeder Stärke auf einer (durch eine Dampfmaschine direkt angetriebenen) Maschine mit einer sehr schweren, einmesserigen, vertikalen Scheibe, der das Holz durch eine komplizirte Vorschubeinrichtung zugeführt wurde. Die entstandenen, vom Messer zertrümmerten, in sich verspalteten Scheiben und Scheibenteile fielen zwischen schwere Quetschwalzen behufs weiterer Zerkleinerung und wurden vielfach noch auf Kegelmühlen (nach dem Prinzip der Kaffeemühlen konstruirt) in Brocken von gleichmässigen Stückchen zertrümmert (Lee).

3) Teilen des Holzes in etwa 1/8 m lange Klötze, Längshobeln und Ritzen mittelst schwerer vertikaler Messerscheibe, die zwei Hobelmesser und 2 Reihen Ritzmesser hatte, in Blättchen von etwa 50 × 50 mm Fläche und etwa 5—8 mm Dicke (Sinclair-Nicol).

In den wenigen noch arbeitenden Natron- und Sulfat-Zellstofffabriken hat sich das Hacken des Holzes auf mehrmesserigen, sonst aber wesentlich vereinfachten Hackmaschinen und das Vermahlen der Scheiben und Scheibenstücke auf einer Kegelmühle erhalten und als zweckmässig erwiesen.

Professor Dr. A. Mitscherlich führte in der Sulfit-Zellstofffabrikation das Querteilen des Holzes in etwa 30 mm dicke Scheiben mittelst Kreissägen ein. Vor dem Schneiden bohrte er die Aeste aus, wie es schon in den Holzschleifereien geübt wurde (vergl. III. A. S. 22 u. 23).

Dr. C. Kellner bohrte oder fräste die Aeste aus und benutzte in den von ihm gebauten Sulfitfabriken die Hackmaschine und Kegelmühle wie in den Natronfabriken.

Verfasser lieferte anfangs der 80er Jahre an mehrere Fabriken, die auch nach dem Mitscherlich-Verfahren arbeiteten, einfache, solid gebaute Hackmaschinen mit 2 oder mehr Messern.

Heinrich Wigger zu Unna in Westfalen hat gleichfalls viele dergleichen Hackmaschinen für Zellstofffabriken geliefert.

Kommerzienrat Albert Niethammer führte seine Stossmaschine mit auf- und abgehendem Messer (D. R. P. Nro. 45 991) um 1887 ein.

Die Bautzener Maschinenfabrik A.-G. in Bautzen baut eine Hackmaschine des Trommelsystems, ersetzt die Kegelmühle durch eine Stiftenmühle und führte diese, sowie eine mechanische Reinigung des zerkleinerten Holzes in vielen Zellstofffabriken ein.

Fabrikant Robert Dietrich in Merseburg transportirt und zerschlägt die Hackspäne gleichzeitig in seinem Exhaustor-Raspler D. R. P. Nr. 97 391.

Die Skandinavier und Amerikaner haben zum Teil gleiche, zum Teil anders beschaffene Zerkleinerungs- und Reinigungseinrichtungen im Betriebe.

Die vom Engländer James A. Lee in den 70er Jahren des XIX. Jahrhunderts auch nach Deutschland gelieferten Holzhack- und Zerkleinerungs-Einrichtungen bestanden aus einer schweren vertikalen, etwa 2 m Durchm. Schwungscheibe Fig. 36 S, dieselbe wurde mit ihrer horizontalen Welle durch eine doppeltwirkende Dampfmaschine D direkt angetrieben, die Scheibe hatte auf ihrer äusseren Kreisfläche ein starkes Stahlmesser, welches 15 bis 25 mm aus der Kreisfläche mit der Schneide hervorragend, die in etwa 45° geneigter Richtung durch Einführtrog mit entsprechender umständlicher Vorschub-Einrichtung zugeführten Rundhölzer bis zu 300 mm Durchm. und 1 bis mehrere Meter Länge in schräge Scheiben zertrümmerte.

Digitized by Google

Da die Schwungscheibe 150 Touren in der Minute machte, so konnten 3 bis 4,5 lfd. Meter Rundholz in der Minute in schräge Scheiben zerlegt werden.

Wie aus der Prinzipskizze Fig. 38 (siehe unten) erkennbar ist, wurden die Scheiben durch die Wirkung des Hackmessers schon gekrümmt und in sich gespalten und zerfielen zum grössten Teil. Die Hackstücke gelangten in den Kasten Fig. 36 K hinter der Scheibe S und von da zwischen zwei starke Walzen W. Die Welle der einen Walze wurde mittels des grossen Räderpaares R_1 von der Scheibenwelle aus direkt angetrieben. Durch das zweite starke Räderpaar R wurde den mit Pyramiden-Spitzen besetzten Walzen verschiedene Geschwindigkeit erteilt und dadurch die Holzscheiben und Scheibenteile in Holzbrocken zerquetscht, welche je nach dem Zwischenraum zwischen den Walzen feineres oder gröberes Korn hatten. Die letzte Vergleichmässigung der Brocken geschah schon nach System Lee mittelst der erwähnten Kegelmühle.

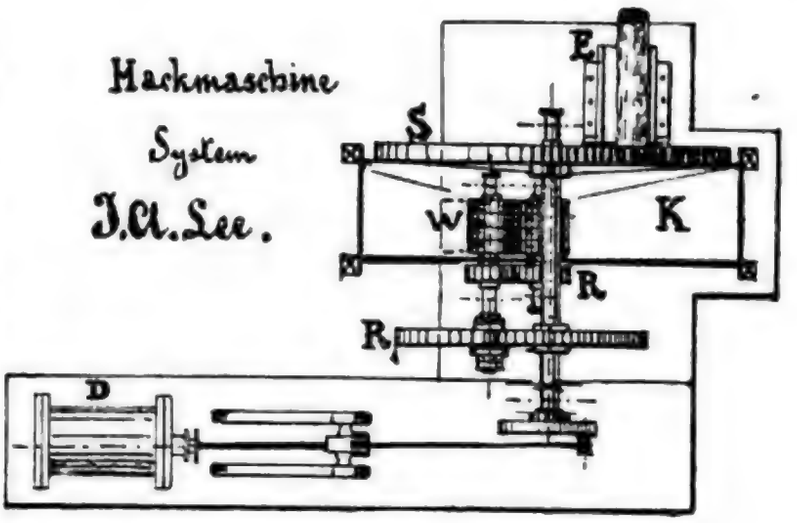


Fig. 36.

Für die damalige Natronzellstofffabrikation arbeitete diese Einrichtung ganz zufriedenstellend, doch machte das grosse Räderpaar R_1 bei seiner grossen Umfangsgeschwindigkeit und bei der Notwendigkeit, das Zahnrad auf der Walzwerkswelle durch eine Reibungskuppelung mitzunehmen (damit bei Anhäufung der Späne zwischen den Walzen kein Bruch eintrete), öfters Störungen und Aufenthalte, so dass dieses Walz- oder Brechwerk später entfernt wurde und das Zerbrechen der Scheiben und deren Umwandlung in Brocken von gleichmässigem Korn nur durch die Kegelmühle besorgt wurde, deren Konstruktion weiter unten beschrieben wird.

Der Engländer Mc. Nicol, der das sog. Sinclair-Verfahren zur Natronholzzellstoffgewinnung in Deutschland einführte, hobelte das Holz in Blättchen von 40—50 mm Länge, 20—50 mm Breite, 5—8 mm Dicke.

Ueber das Hacken in schräge Querscheiben (Lee) und das Hobeln in Blättchen (Sinclair) geben die Figuren 37 bis 40 weiteren Aufschluss.

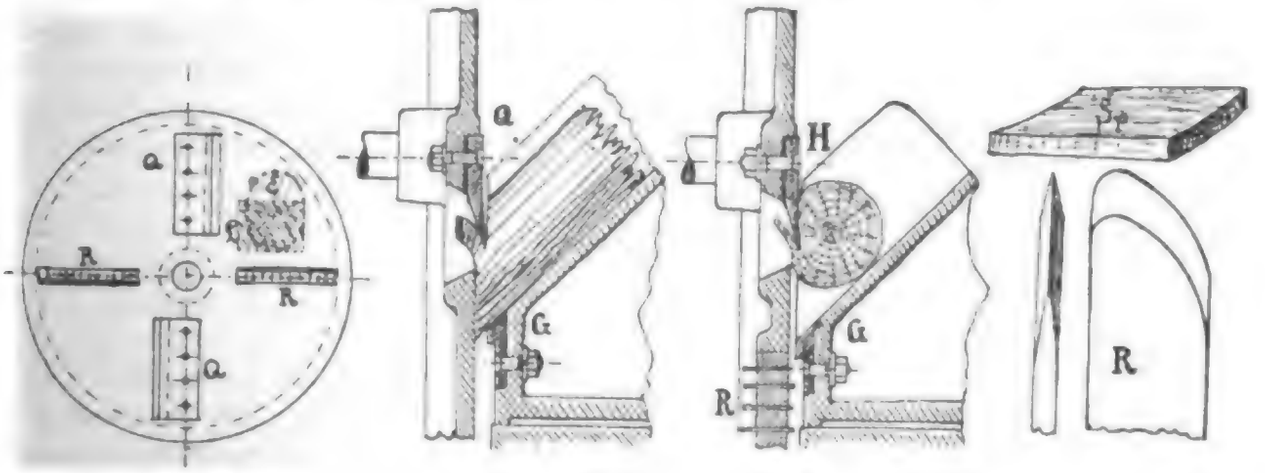


Fig. 37 Fig. 38 Fig. 39 Fig. 40

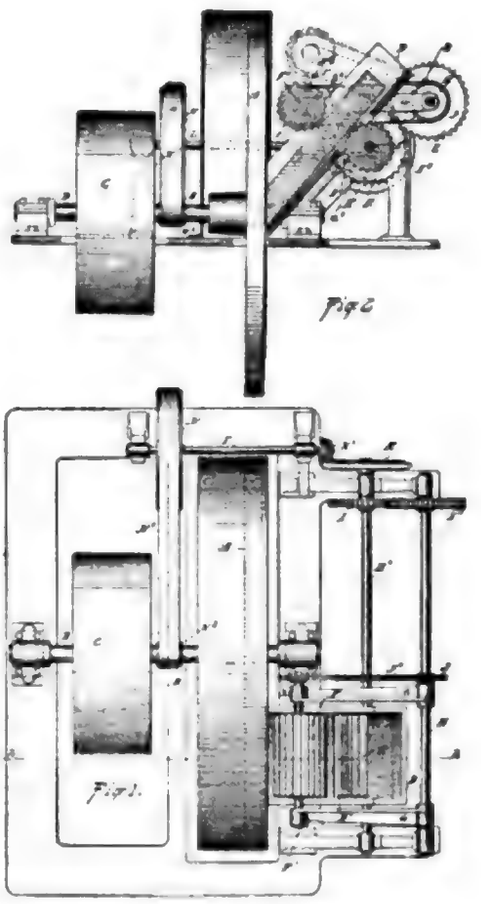
Prinzip des Querhackens und Längshobelns.

Die von Nicol gelieferte Maschine liess übrigens beide Arbeiten zu.

Fig. 37 giebt eine Ansicht der Messerscheibe. Will man Querscheiben erzeugen, so werden die Einsetzkästen R Fig. 37 mit den Querritzmessern herausgenommen und die Querschneidemesser Q stark vorgestellt; das Holz wird der Länge nach in den Füllkasten über das Grundmesser G (Fig. 38) hinweg gegen die Schwungscheibe geschoben und sinkt durch eigenes Gewicht nach dem Schnitt um die Scheibenstärke nach. Die letzten Enden werden durch Aufsetzen eines weiteren Rundholzes zum selbsthätigen Nachsinken veranlasst. Der Schnitt findet in der durch Ellipse E Fig. 37 charakterisierten Fläche statt.

Will man Blättchen hobeln, so werden die Querritzmesser R, in eisernen Kästchen solide vereint, eingesetzt und das Kästchen durch Schrauben festgehalten. Die Querritzer stehen mit ihren nach Fig. 40 R geschärften Spitzen etwas weiter vor als die auf 5—8 mm zurückgesetzten zwei Hobelmesser Fig. 39 H. Das Holz wird auf besonderer Kreissäge in Klötzchen zerlegt, so dass sie sich mit ihrer Faserrichtung parallel zur Messerscheibe in den Einfülltrog einlegen lassen. Die Querritzer R schneiden konzentrische Risse in die rechteckige Arbeitsfläche L (Fig. 37) und das Hobelmesser H (Fig. 39) hobelt bandartig die in rombische Stücke zerfallenden Holzspäne vom Arbeitsstück los. Fig. 40 oben ist ein solcher Span Sp. dargestellt.

Es war oben bereits gesagt, dass die komplizirten Holzzuführungs-Einrichtungen der Lee'schen Hackmaschinen als überflüssig, kraftverschwendend und viele Reparaturen ergebend schon von den ersten Natronzellstofffabrikanten beseitigt wurden. Verfasser hält an dieser Auffassung fest. Dass indes andere Techniker noch jetzt anderer Ansicht sind, erhellt aus den zwei Figuren beigedruckter Tafel 41, welche dem 1900er amerik. Patent Nr. 642957 entnommen sind. Der Patentinhaber ist Samuel W. Butterfield in Three Rivers, Canada. Vor der Schwung- und Messerscheibenwelle B wird mittelst Riemen-



Tafel 41. Amerik. Holzhackmaschine.

triebes N_2 N_1 N die Welle L, durch die Kegelräder K K_1 die Welle E^1 mit der unteren Vorschubwalze E, durch die Stirnräder J u. J_1 die Welle H und mittelst Treibkette und Treibrädern J die obere pendelnde Vorschubwalze F angetrieben und der regelmässige Vorschub des Holzklotzes gegen die Messerscheibe dadurch bewirkt.

Als Vorzüge des erzwungenen Vorschubes werden angegeben: Steigerung der minutlichen Umdrehungszahl der Messerscheibe auf 400, dadurch Erzielung grösserer Leistung und Gleichmässigkeit der Zerkleinerung, woraus eine Verbesserung resp. Erleichterung des Kochprozesses sich ergeben soll.

Nach dem Sinclair-Nicol-Verfahren war das Hobeln des Holzes in Blättchen, wie oben beschrieben (u. a. Orten auch in Salach, Württemberg) eingeführt und ergab bei Anwendung von Scheiben mit 2 Messern und 2 Querritzerreihen beim Natronverfahren quantitativ und qualitativ sehr gute Resultate.

Digitized by Google

E. Kirchner's Holzhackmaschine.

Die Nicol-Zerkleinerungs-Methode hat Verfasser Herrn Prof. Dr. A. Mitscherlich 1883 vorgeschlagen und hat letzterer dieselbe im gleichen Jahre (nach noch vorliegenden Briefen) in Hann. Münden versuchen lassen, aber, so viel bekannt wurde, nicht dauernd eingeführt.

Schon vor dem 1883 erwähnten Briefwechsel im Jahre 1882 hatte Verfasser nach seinen Angaben sehr einfache und sehr solide Holzhackmaschinen von der Maschinenbau-Gesellschaft Karlsruhe in Karlsruhe (Baden) bauen lassen und an verschiedene Sulfitzellstofffabriken des In- und Auslandes geliefert, wo sie, auf einfachen schrägen Querschnitt berechnet, in ihren Leistungen ausserordentlich befriedigten und das von Mitscherlich eingeführte Scheibenschneiden (siehe später) auf Kreissägen teilweise verdrängten.

Die Querritzmesser wurden dabei überflüssig und beseitigt.

Für ganz besonders hohe Leistungen wurde die Maschine statt mit 2 später auch mit 4 Hackmessern geliefert.

Fig. 42 zeigt ein perspektivisches Bild, die Figuren 43 und 44 Ansicht und Seitenansicht dieser Maschinen. Kirchners Hackmaschine wog etwa 3100 kg und kostete nur etwa 1800 Mark, gegen das Vielfache dieses Preises der englischen Maschinen.

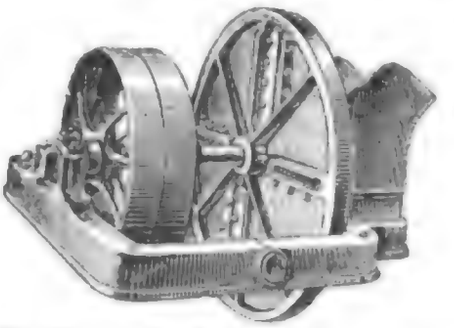


Fig. 42. E. Kirchners Hackmaschine.

Die 2 resp. 4 Messer der Maschine hatten 520 mm Schnittbreite, die Schwungscheibe wog circa 1000 kg und hatte 1860 mm Durchmesser. Bei 90 bis 120 Umdrehungen pro Minute und 360–480 Schnitten können je nach der Holzstärke 6–12 rm geschältes Holz in meist schon zerfallende Scheiben von 12—18 mm Dicke zerteilt werden.

Bei genannten Umdrehungszahlen kann in 10 bis 11 Stunden das Holz für 10 bis 20 t trockenen Sulfitzellstoffes Tagesproduktion zerkleinert werden.

Da die Antriebsriemenscheibe 1200 mm Dmtr., 180 mm Breite hatte, so darf der Kraftverbrauch bei n = 90 auf 6—10, bei n = 120 auf 8—15 PS je nach der Stärke des Holzes angenommen werden

Beschreibung der Maschine Fig 43 und 44: S die Messerscheibe mit 4 stählernen Hackmessern M, E der einfache offene Einfülltrog mit dem angeschraubten Grund-

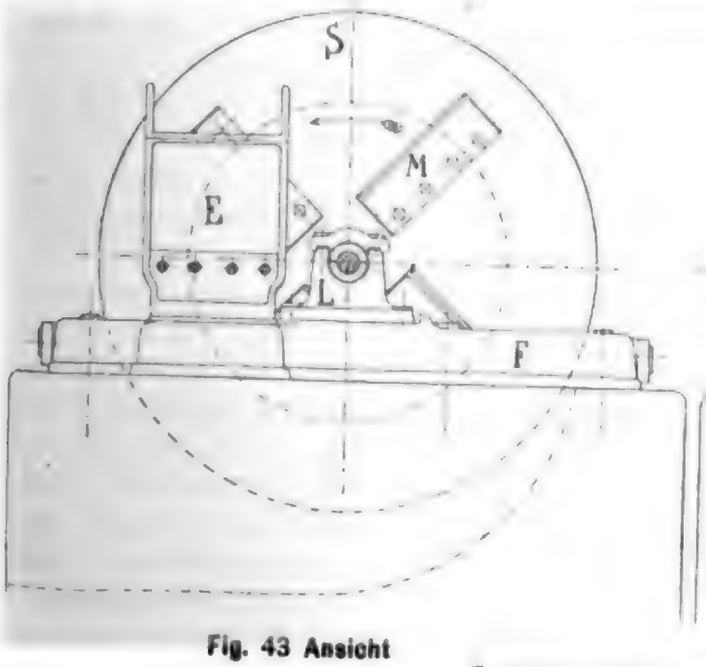


Fig. 43 Ansicht

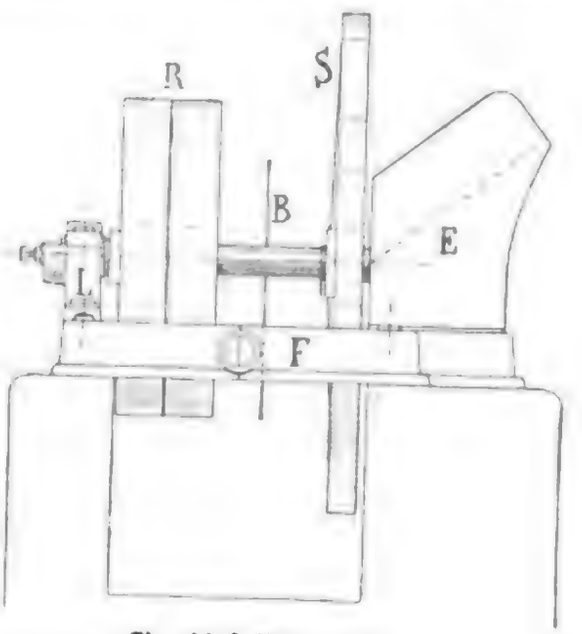


Fig. 44 Seitenansicht

E. Kirchner's Hackmaschine.

Digitized by Google

messer aus Stahl, L hinteres Lager mit Stellschraube zum genauen Anstellen der Hackmesser gegen das Grundmesser, R die Fest- und Losriemenscheiben. F der feste Fundamentrahmen. B ein Schutzblech zum Zurückhalten der Hackspäne von dem Riemen.

Diese Maschine wurde vom Verfasser vielfach ausgeführt und liegen ihm die anerkennenden Briefe und Zeugnisse der Benutzer aus den 80er Jahren noch heute vor. Die Maschine wurde auch von Maschinenfabriken gekauft, von anderen kopirt und verschiedentlich nachgebaut, sie brachte eine wesentliche Erleichterung bezüglich der zweckmässigen Zerkleinerung des Holzes auch für die Sulfitzellstofffabrikanten. Heinrich Wigger zu Unna, Westf., nahm im Jahre 1889 das D. R. P. 49293 auf eine praktische Befestigung der Messer in der Messerscheibe.

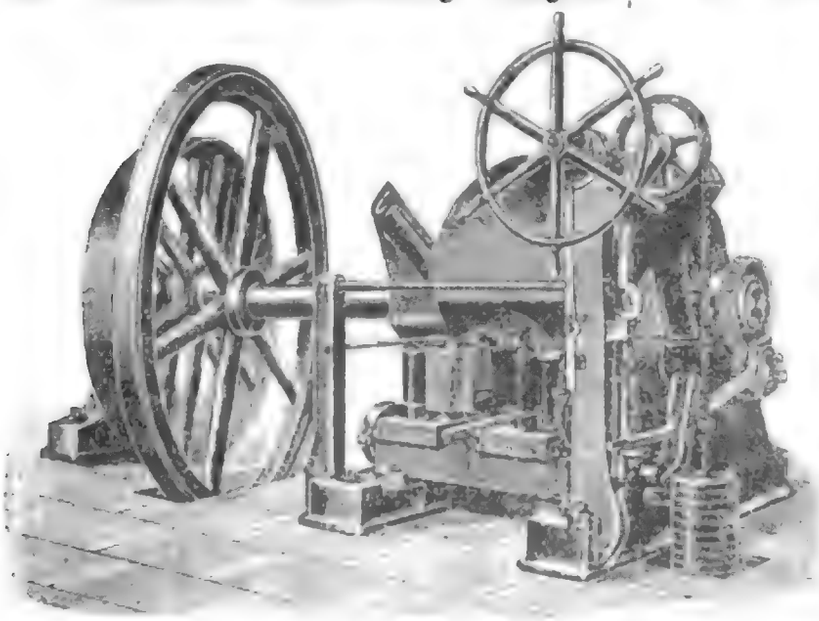


Fig. 45. Bautzener dreifache Hackmaschine (Ansicht.)

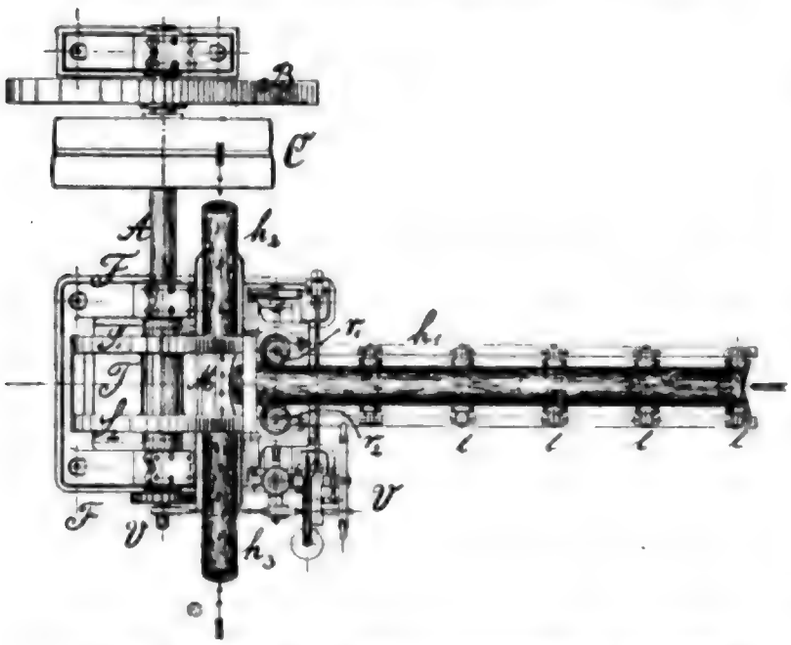


Fig. 46. Bautzener dreifache Hackmaschine (Grundriss).

Bautzener Hackmaschine.

Die Maschinenfabrik und Eisengiesserei Aktiengesellschaft zu Bautzen hat die Fig. 45 in perspektivischem Bilde, Fig. 46 als Grundriss dargestellte Holzhackmaschine mehrfach gebaut und seit 4 Jahren in die Zellstoff-Industrie eingeführt.

An starker Welle A (siehe Grundriss) ist die Trommel T mit den Scheiben S_1 und S_2 und zwei Hackmessern M, ferner Fest- und Losscheiben C, und ein entsprechend schweres Schwungrad B angeordnet, auch erhält die Vorschubeinrichtung V mit den geriffelten Rollen r_1 u. r_2 von ihr entsprechenden Antrieb. Die Trommelscheiben S_1 u. S_2 sind an ihren äusseren Kreisflächen mit je zwei weiteren Hackmessern armirt, so dass das Hacken von auf Rollen l zugeführtem Langholz h_1 und von Rundholz h_2 und h_3 wie an den früher beschriebenen Hackmaschinen Fig. 38 S. 157 vor sich geht.

Die Maschine wird in zwei Grössen gebaut mit je 6 Messern. Die grössere Maschine zerkleinert je nach der Holzqualität bei 120 Touren pro Minute bis zu 40 rm, die kleinere bis zu 25 rm in einer Arbeitsstunde.

Die Leistung befriedigte in solcher Weise, dass in den letzten 4 Jahren nach Bericht der Erbauer bereits 18 Maschinen verkauft sind.

Die Zellstoff-Fabrikanten in Skandinavien und Amerika

Digitized by Google

verwenden auch in den meisten Fällen Hackmaschinen mit rotirenden, vertikal stehenden Messerscheiben, wie sie Fig. 41 bis 44 S. 158/59 abgebildet sind.

Von denselben wird, besonders nach Berichten aus Amerika, eine sehr grosse Leistungsfähigkeit angegeben. Man hackt die Scheiben 20—40 mm dick und hat vielfach starkes Stammholz zur Verfügung.

Es wird weiter unten davon nochmals die Rede sein.

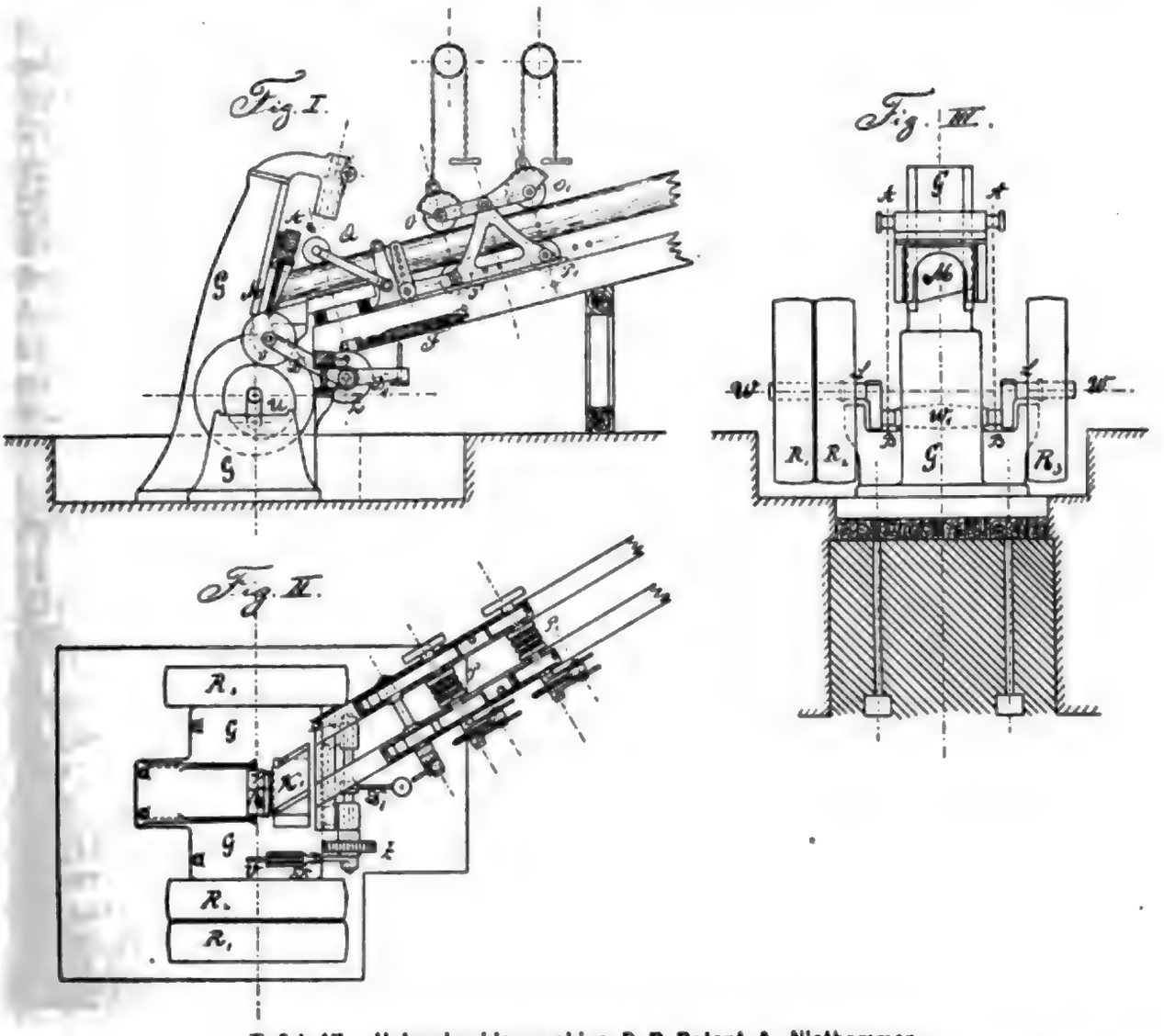
Taf. 47 Fig. I im Aufriss, Fig. II im Grundriss, Fig. III in der Seitenansicht gibt eine Skizze der schon oben erwähnten

Holzschneidemaschine mit auf- und niedergehendem Messer (Guillotine),

auf welche der Geheime Kommerzienrat Albert Niethammer im Jahre 1888 das D. R. P. 45991 nahm. Wegen der näheren Beschreibung dieser Maschine sei auf die Patentschrift selbst verwiesen.

Für das allgemeine Verständnis der von der Maschinenfabrik J. M. Voith in Heidenheim a. d. Brenz gebauten Maschine, etwas geänderter Konstruktion diene Folgendes.

Die in kräftigem Maschinengestell G in Lagern L gelagerte gekröpfte Welle W mit den Schwung- und Riemenscheiben R_1 R_2 R_3 bewegt mittelst der zwei Schubstangen A B (Fig. III in punktirten vertikalen Linien angedeutet) an den Führungsleisten des Gestelles G einen starken Support mit dem Holzschneidemesser M in schräger Richtung auf und nieder. Das lang ausgeschärfte, mit schief gegen die Horizontalebene gestellter Schneide ausgestattete, in dem bogenförmig ausgesparten Support



Tafel 47. Holzschneidemaschine D. R. Patent A. Niethammer.

2. Bogen 1901.

Digitized by Google

nach oben und an den zwei Seiten befestigte Messer vollführt an dem doppeltschräg zugeführten Holzstamme einen vollen glatten Schnitt, indem es durch den Schlitz der beiden Auflageplatten K_1 u. K Fig II noch ein Stück nach unten hindurchtritt. Diese Auflage-Platten K K_1 und die Rollen P P_1 tragen mit einer Unterstützungseinrichtung in der Richtung der punktirten Linie a b (Fig. I) den Holzstamm. Die oberen Rollen Q, O u. O_1 halten ihn während des Schnittes fest. Der mechanische Vorschub des Stammes wird während etwa $^1/_4$ Drehung der gekröpften Welle durch eine unrunde Scheibe U, dem Doppelhebel D D_1 mit der Rolle D in der Zeit bethätigt, wo das Messer in dem höchstliegenden Viertelkreis der Kurbel sich nur wenig nach unten bewegt.

Die Vorschubeinrichtung ist auf kleineren und grösseren Weg einstellbar und wird die hinderliche Trägheit derselben bei schnellem Gang (über 80—90 Schnitte pro Minute) durch eine eingeschaltete Feder F unschädlich gemacht, resp. überwunden.

Ueber den Kraftverbrauch und Leistung dieser Maschine verdanke ich der Firma Kübler & Niethammer in Kriebstein bei Waldheim folgende Betriebserfahrungen ihrer Cellulosefabrik in Gröditz.

Kraftverbrauch der Maschine etwa 7 bis 8 ind. PS bei 100 Schnitten in der Minute.

Leistung der Maschine pro Tag = 20 Arbeitsstunden

bei 15 mm	dicken	Scheiben	25—30 fm
„ 25 mm	„	„	45 50 „
„ 35 mm	„	„	60—65 „

geschältes Fichtenholz.

Bei den diese Resultate ergebenden Versuchen wurden $2^1/_2$ bis 4 m lange Hölzer von 7—18 cm (im Mittel 13 cm) Oberstärke verarbeitet.

Bei stärkeren Hölzern erhöht sich die Leistung und der Kraftverbrauch entsprechend.

Diese Niethammer'sche Maschine mit auf- und abgehendem, schlank verlaufendem und scharf gehaltenem Messer lässt einen tadellos glatten Schnitt und sehr gleichmässige Scheiben erzielen, die in sich nur soviel Anbruch erhalten, dass sie zur weiteren gleichmässigen Zerkleinerung, resp. zur gründlichen Durchkochung gerade sehr geeignet sind.

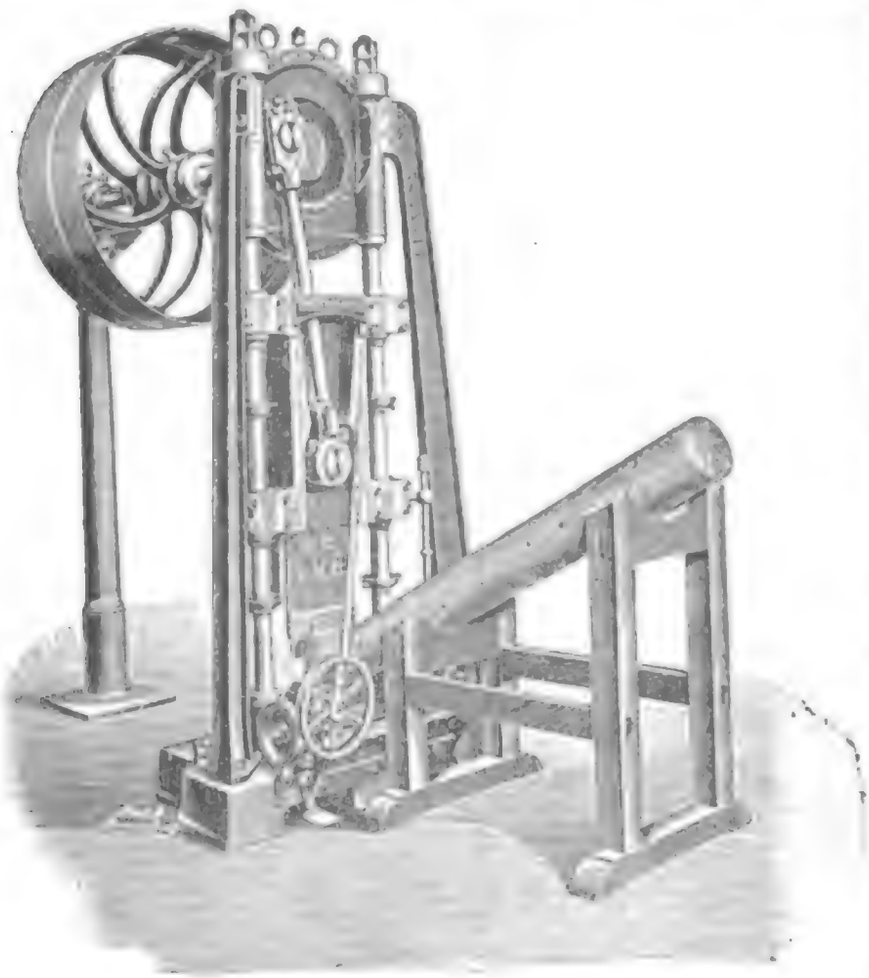


Fig. 48. Hackmaschine, Oesterr. Patent: Kink-Kreis.

Eine im Prinzip gleiche, aber in den Konstruktionsdetails abweichende Hackmaschine, Oesterr. Patent: Kink-Kreis wird von den Eisenwerken Janowitz, C. T. Petzold & Co. in Janowitz b. Römerstadt (Mähren) gebaut. Der Güte dieser Firma verdankt Verfasser beifolgendes Bild Fig. 48.

Digitized by Google

Wie man sieht, ist das nur längs befestigte Messer senkrecht auf- und niederbewegt, der Holzstamm aber diagonal zugeführt.

Von der Direktion einer Cellulosefabrik wird nach mehrjähr. Betriebserfahrungen der Kraftverbrauch dieser Maschine auf etwa 15 und mehr PS und die Durchschnittsleistung 25 fm in 11 Arbeitsstunden angegeben.

Es ist zu erwähnen, dass die berichtende Direktion wegen hohen Kraftverbrauches und verhältnismässig geringer Leistung dieser Hackmaschinen den früher beschriebenen Hackmaschinen mit rotirenden vertikalen Messerscheiben den Vorzug gibt, wie ja aus den vorstehenden Daten aller besprochenen Hackmaschinen sich der Fachmann leicht ein Urteil über die Leistungen des einen Maschinensystems gegen das andere bilden kann.

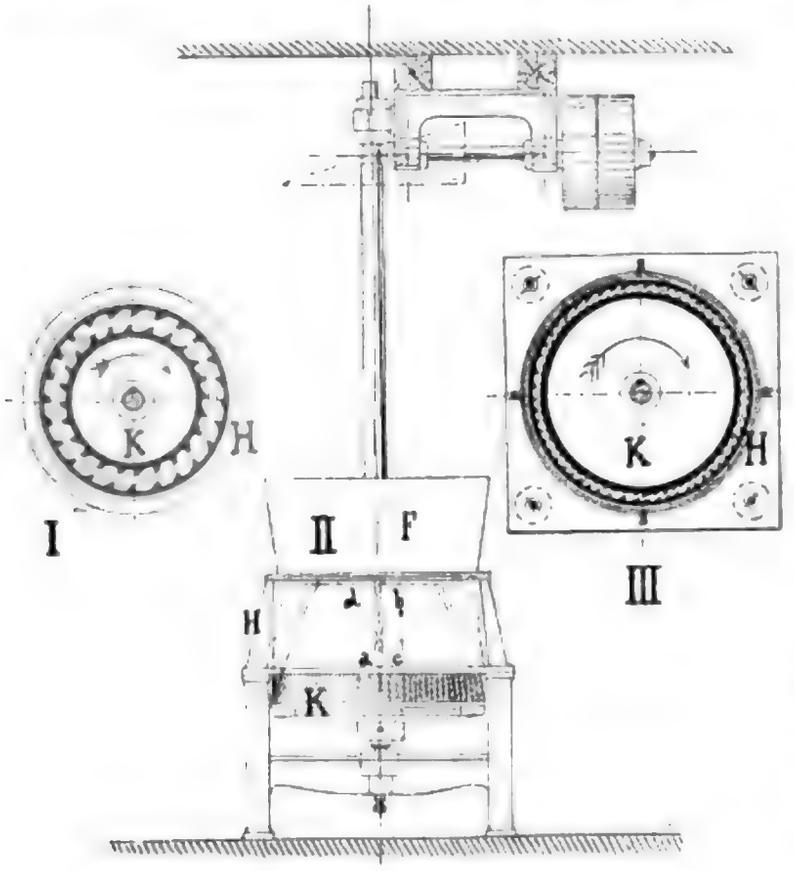
Viele Zellstofffabrikanten verkochten die Holzscheiben und Scheibenstücke, wie sie von dem geschälten und von Aesten nach Möglichkeit befreiten Holze sich ergaben, die Absonderung unkochbarer Teile der nassen Reinigung überlassend.

Andere Fabrikanten wünschten eine gleichmässigere Zerkleinerung der Holzscheiben und bedienten sich der schon von Lee gelieferten und in der Natronzellstofffabrikation bewährten

Holzmühle.

Das Prinzip dieser Mahlmaschine beruht auf dem der Kaffeemühle, es ist auf Skizze Tafel 49 wiedergegeben.

Die Maschine besteht aus einer durch Deckenvorgelege angetriebenen, in Höhe verstellbaren, vertikalen Welle mit dem Paraboloidkonus K, welcher sich in einem abgestumpften Hohlkonus H dreht. Die Mäntel beider Kegelstumpfe unten 850 mm Durchm. weit, 450 mm hoch, sind mit schraubig angeordneten Zahnrippen besetzt, die oben grob geteilt und weit vorspringend Fig. I, und unten fein geteilt und wenig vorspringend Fig. III, und zwar als harte, aufschraubbare Gussplatten hergestellt sind. Die Zahnrippen kreuzen sich gegenseitig wie in Fig. II durch die Linien a b und c d angedeutet ist.



Taf. 49. Holzmühle.

In den Fülltrichter F werden die von der Hackmaschine gelieferten Holzscheiben etc. automatisch gefördert und werden bei Drehung des Konus K zu Holzbrocken von ziemlich gleichmässigem Korn zerquetscht. In der Feinheit der Brocken kann man durch Höher- und Tieferstellen der Welle mit dem Konus in gewissen Grenzen variiren.

Solche Holzmühlen, die bei 40 bis 50 Umdrehungen der Vertikalwelle etwa 5 bis 8 PS zum Betriebe brauchen und in 10 Stunden für etwa 5 t Zellstoff die Holzspäne vermahlen, baut die Firma Friedrich Schmaltz in Offenbach a. M. Der Preis der Maschine ab Fabrik stellte sich früher auf M. 1200.—.

Digitized by Google

Die beschriebene Holzmühle wird neuerdings vielfach durch eine Stiftenschleudermühle ersetzt.

Die Schleudermühle

(Desintegrator von Carr 1862 erfunden) ist von der Eisengiesserei und Maschinenfabrik Aktiengesellschaft Bautzen i. Sa. in vielen Exemplaren ausgeführt und wird in ihren Holzzubereitungsanlagen für Cellulose (siehe später) regelmässig mit verwendet. Sie gilt als nicht so zermalmend wirkend wie die Holzmühle.

Die Bautzener Maschine wird einfach und doppelt ausgeführt. Fig. 50 giebt ein äusseres Bild der ersteren, Taf. 51 Fig I u. II einen Schnitt und Grundriss der

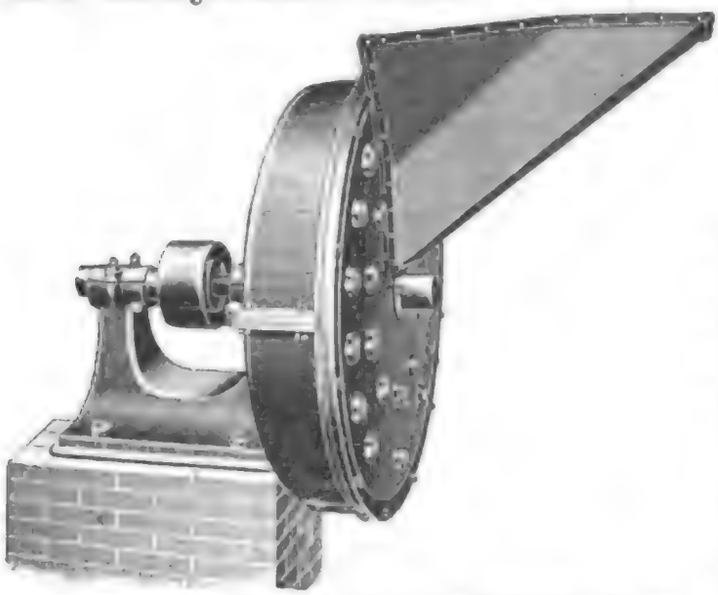
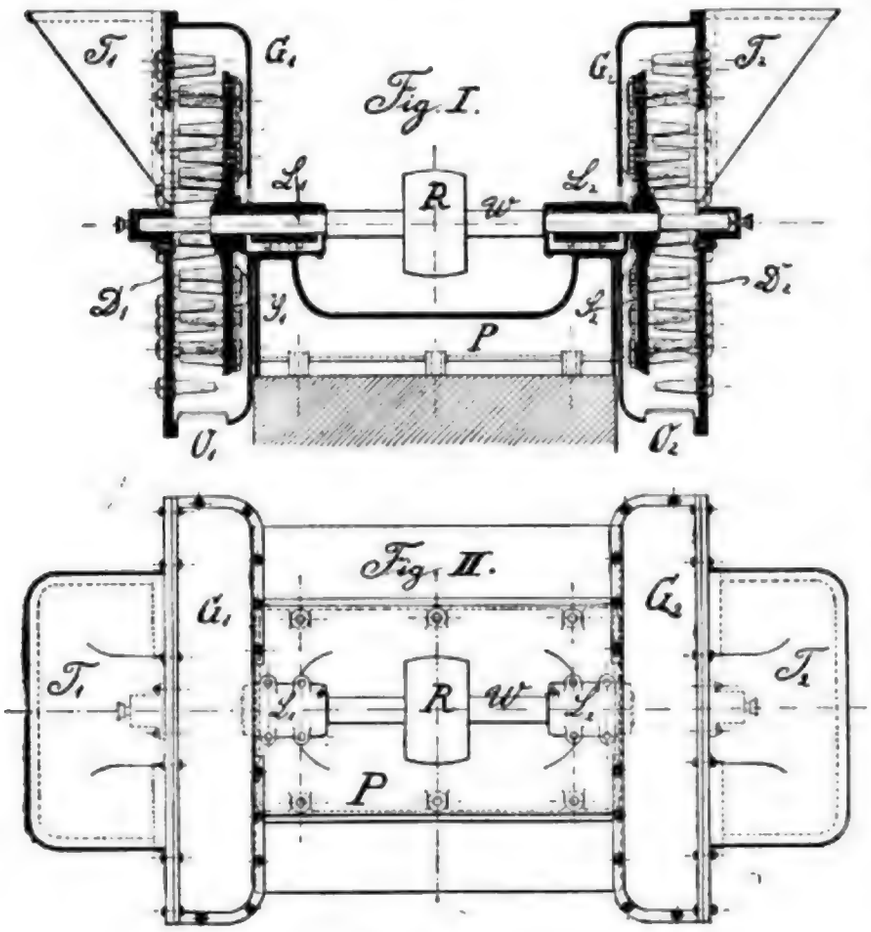


Fig. 50. Einfache Bautzener Schleudermühle.

doppelten Schleudermühle.

Mit einer solide am Fundament verschraubten Grundplatte Taf. 51 P sind die Ringschmierunterlagerteile L_1 u. L_2 der Welle W als ein Stück gegossen und die Gehäuse G_1 und G_2 fest verschraubt. Die Welle W trägt die Antriebriemenscheibe R und die Scheiben S_1 und S_2. Die Gehäuse sind durch Deckel D_1 und D_2 geschlossen, sie tragen äussere Nebenlager für die Welle und sind im übrigen 2 konzentrische Reihen Stifte, welche die Form von abgestumpften Pyramiden haben, fest eingeschraubt; in ebenfalls konzentrischen, aber kleineren Reihen sind gleichgeformte Stifte in den Scheiben S_1 und S_2 befestigt.



Tafel 51. Doppelte Bautzener Schleudermühle.

Durch die Trichter T_1 und T_2 findet die Einführung der Holzhackspäne und durch O_1 u. O_2 die Abführung des zerschlagenen guten Holzes und der zusammengebliebenen gröberen Aststücke statt.

Die Leistung dieser doppelten Schleudermühle wird auf 30 fm Holzverarbeitung pro Stunde angegeben.

Da, wo man die zum Kochen in Sulfitlösung so gehackten und ver-

Digitized by Google

mahlenen Holzstückchen möglichst frei von Aesten haben will, wird dieses Kochholz noch, auf einem Laufgurt gleichmässig ausgebreitet, von Frauen, Mädchen oder Jungen sortirt. Man erkennt die Aeste an ihrer dunkleren Farbe und an ihrer meist grösseren Form, doch ist es so gut wie unmöglich, alle Aeste mit der Hand herauszubringen.

Vielfach ist man daher zur mechanischen Sortirung der Späne übergegangen.

Für die Reinigung der Holzspäne sind in jüngerer Zeit bei der Sulfitzellstofffabrikation verschiedene Einrichtungen eingeführt. Herrn Direktor G. Türk in Walsum a. Rh. verdankt Verfasser folgende Beschreibung mit dem beigegebenen Plan Taf. 52 einer bewährten Einrichtung hierfür.

Schüttelsortirer (System Türk) für Hackspäne. Von der grössten Wichtigkeit für Farbe, Reinheit und Gleichmässigkeit der zu erzeugenden Sulfit-Cellulose ist bekanntlich eine rationell durchgeführte Sortirung der Holzspäne, also die Entfernung aller Aeste, Holzecken und schwarzen Rindenteilchen und endlich die Erzielung eines gleichmässigen Kornes des zerschleuderten Holzes.

Es ist ganz selbstverständlich, dass ein stärkerer Span viel längerer Zeit bedarf, um unter sonst gleichen Verhältnissen von der Lauge durchdrungen zu werden, als ein dünnerer, und man kann daher eine gleichmässige, splitterfreie Cellulose auch nur von gleichmässig langen u. dicken Spänen erwarten.

Bekannt ist weiter, dass die Holzäste, vielleicht infolge ihrer grösseren Dichte und damit grösserem Gehalt an Lignin und färbender Substanz, dem ganzen Stoffe im Kocher eine rotbraune Färbung verleihen, die später auch durch sorgfältigste Wäsche nicht mehr zu beheben ist.

Die auf Tafel 52 skizzirte Schüttelsortirung, im Anschluss an eine Bautzener Schleudermühle montirt, entspricht allen Anforderungen in dieser Beziehung und hat sich im praktischen Betriebe bewährt. —

In dieser neueren Form ist dieselbe in der Papeteries du Souche (Vogesen) und in der Zellstofffabrik Wildshausen in Betrieb.

Der genannte Schüttelsortirer besteht aus 2 leichtgebauten, übereinandergestellten und fest verbundenen Holzrahmen, deren oberer ein Kletzl'sches Langschlitzsieb K Fig. A zum Ausscheiden der Aeste und Holzecken trägt, während der untere Rahmen mit quadratmaschigem Sieb Nr. 8 bespannt ist und so die zerschleuderten Rindenteilchen, Sand und sonstigen Unreinheiten beseitigt.

Die mit 800—1000 Umdrehungen pro Minute laufende Bautzener Schleudermühle wirft durch das Einlaufrohr A Fig. B die zerkleinerten Späne mit grosser Wucht an

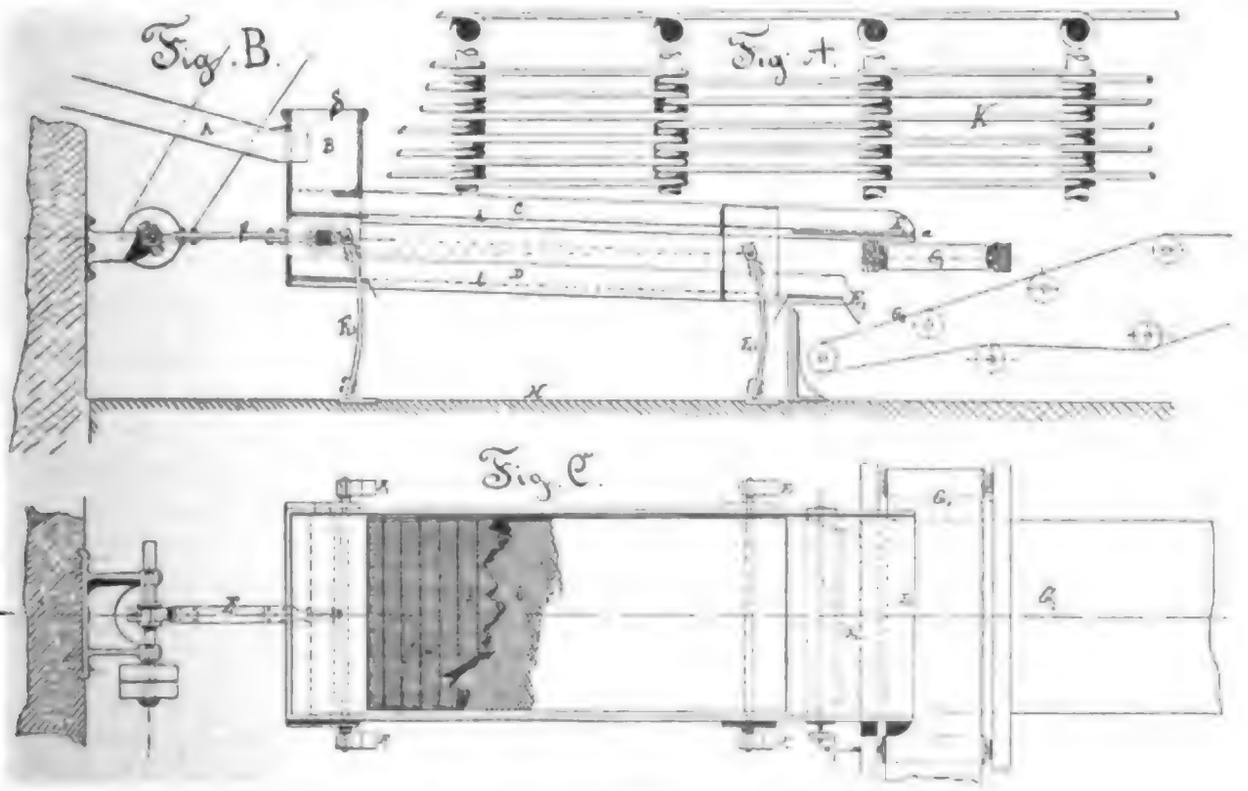


Fig. 52. Schüttelsortirer (System Türk).

Digitized by Google

die mit Blech gefütterte innere Wand des Einlaufkastens B, an der die grosse Geschwindigkeit der Späne gebrochen, so dass diese ganz langsam auf das Kletzlsieb k auflaufen, während der durch die Schleudermühle erzeugte Luftstrom durch den Siebdeckel S, Sieb Nr. 12, des Einlaufkastens nach oben abgeht.

Durch die Schüttelbewegung des auf 4 Tragfedern ruhenden Schüttelrahmen werden alle guten Späne auf dem Kletzlsieb k an den Langschlitzen entlang geführt, und fallen ohne Schwierigkeit durch die Schlitze auf das zweite Sieb l. Durch dieses fallen wieder alle Unreinigkeiten, wie Rindenteilchen, Sand, Sägemehl etc., während die guten sortirten Späne bei E_2 auf den Sortirgurt G_2 abgeschoben, darauf von der Hand nachsortirt werden.

Die Aeste und Ecken aber bleiben auf dem Kletzlsieb k, gleiten weiter und fallen bei E_1 auf den Aestegurt G_1, der sie direkt in Säcke abgibt.

Das schnellere oder schwächere Abschieben der Späne vom Siebe aber kann man durch stärkeres oder schwächeres Anspannen der 4 Tragfedern nach Wunsch regeln.

In das obere, das Kletzlsieb k, klemmen sich im Betriebe innerhalb einiger Stunden Aeste und Holzecken ein. Diese sind während des Betriebes sehr leicht zu entfernen, indem man mit der Handfläche an der unteren Seite des Siebes langsam hin- und herfährt, wobei alle geklemmten Stücke mit grosser Vehemenz nach oben aus dem Langschlitzsiebe herausspringen und auf den Astgurt ablaufen.

Die Trag- und Zugfedern wählt man am besten aus nicht zu altem, gespaltenem Eschenholz. Ein Federbruch gehört zu den Seltenheiten.

Die Leistung eines solchen Apparates von 1000/2500 mm Obersieb beziffert sich auf 60- 70 rm Holz pr. 10 Stunden Arbeit, genügt also für eine Produktion von 7—8000 kg tr. ged. Stoff.

Die äusserst einfache Konstruktion und der geringe Raum- und Kraftbedarf des Apparates sprechen sehr zu Gunsten der Einführung desselben.

Die Maschinenfabrik J. Wigger in Unna in Westfalen hat den Bau dieser Schüttelsortirung übernommen und führt den ganzen Apparat in einfacher u. solider Construction aus.

Holzreinigungs-, Zerkleinerungs- und Sortirungs-Anlage für Cellulosekochspäne der Eisengiesserei und Maschinenfabrik Aktiengesellschaft in Bautzen.

Fig. 53 zeigt einen älteren Plan dieser Anlage, welche jetzt für über 56 in- und ausländische Cellulosefabriken geliefert ist und bezüglich geringen Holzverlustes und grosser Ausbeute an gutem Stoff bestens befriedigt hat.

Man erkennt in der unteren Etage rechts eine Pendelsäge (s. diese III. A S. 9, Fig. 2), welche das lange Holz in 1 m lange Stücke teilt, links daneben eine doppelte Schälmaschine (s. diese III. A. S. 16, Fig. 8), welche die Rundholzstücke entrindet, weiter links nach vorn her eine Spaltmaschine (s. diese III. A. S. 24, Fig 17), welche hier die 1 m langen Stücke von über 250 mm Durchm. zu spalten ermöglicht.

Auf schwerem Fundament, in der Mitte des Bildes, erkennt man eine Holzhackmaschine mit zwei Messern und doppelter Einführrinne für 240 und 160 mm Durchm. der einzulegenden Holzstücke. Diese Einführrinne hat etwa 45° Neigung zur Messerscheibenebene in Horizontalprojektion, was einen leichteren und glatteren Schnitt ergibt. Die ausgerundete Form der Einführrinnen verhindert, dass sich Rundholzendstücke flach vor das Messer legen, wodurch Brettstückchen entstehen, die sich schwerer kochen als quergeschnittene Brocken. Die von den verschiedenen Fabrikanten verlangte und erzielbare Scheibendicke wird auf 10--50 mm angegeben. Die Hackmaschinenscheibe hat 2 m Durchm., macht bei Anwendung von 2 Messern 90 Umdrehungen pro Minute. Die Riemenscheiben haben 1400 und 1360 mm Durchm. für Voll- resp. Leerscheibe bei 250 mm Breite.

Die von der Hackmaschine erzeugten Scheiben fallen auf den etwas schräg aufsteigenden Transportgurt links, auf welchem schon eine Aussortirung der groben Aeste, rotfaulen Holzes etc. erfolgen kann. Bei wenig ästigem gesundem Holz ist indessen diese Vorsortirung überflüssig. Der Transportgurt, bei nur guter Holzverarbeitung auch durch einen Elevator zu ersetzen, führt das Hackholz der ganz links in der Ecke erkennbaren Schleudermühle zu.

Digitized by Google

Die Scheiben etc. fallen in den Trichter und gelangen zwischen die Stifte der Schleudermühle, die das gute Holz in gleichmässig grosse Stückchen zerschlagen, während die widerstandsfähigeren Aeste grob erhalten und der Staub und der Schmutz, gelockert werden. Die Schleudermühle macht je nach der Dicke der gehackten Scheiben 800—1000 Umdrehungen in der Minute und soll nach Angabe der Erbauer nur höchstens 2 PS Kraft erfordern.

Aus der Schleudermühle fallen die Holzstücke in den im Bretterverschlag links befindlichen Elevator, welcher sie in den Holzstäuber und Sortirer links oben schafft. Der Holzstäuber besteht aus einer sich auf Rollen drehenden, hohlen, kegelförmigen Trommel von etwa 7 m Länge und 1,2 : 1,4 m Durchm. mit Antrieb durch die Tragrollen in der Mitte. Die Trommel ist etwa 3⅓ m seiner Länge mit Sieben von 4 × 8 mm Weite bespannt, die Holzstückchen werden bei der Drehung der Trommel stark und lange auf diesem Siebe herumgeworfen. Sie werden dadurch von Staub, Schmutz und Astsplittern befreit, die durch das Sieb fallen, so dass eine gründliche Säuberung von diesen die Kochung verunreinigenden Teilen stattfindet.

Der zweite weitere Teil der Trommel ist mit einem von Türk schon näher erklärten Kletzl'schen langmaschigen Sortirsiebe bespannt. Durch dieses Sieb fallen die guten Kochholzstücke, während die gröber

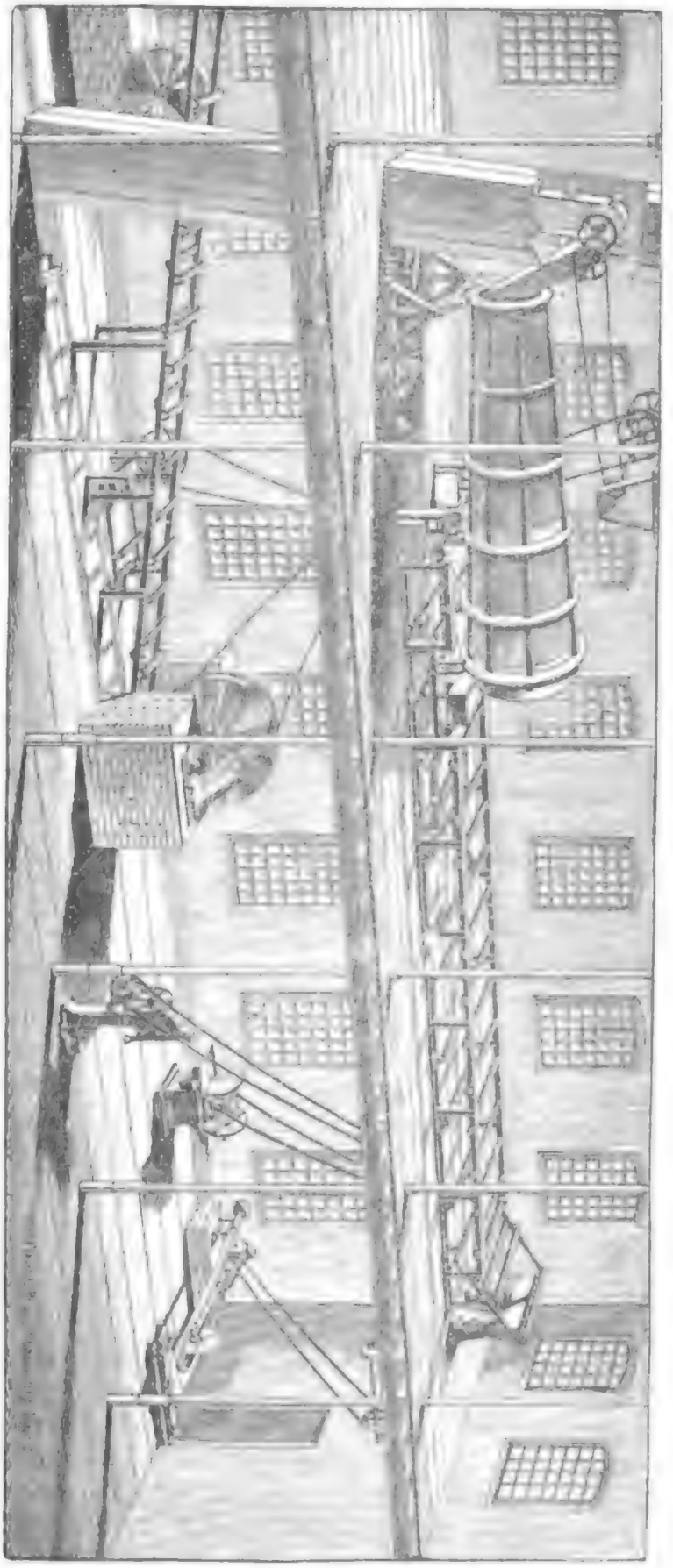


Fig. 53. Bautzener Kochholzzubereitungs-Anlage

gebliebenen Aeste und unzertrümmerten Holzteile am hinteren weiteren Ende der Trommel herausfallen.

Wenn auch diese Trennung keine vollkommene ist, so erleichtert und verringert sie doch die letzte Sortirung des Kochholzes durch Mädchen und Frauen auf dem letzten Transportgurt (oben rechts). Dieser Sortirgurt ist je nach der Holzqualität 8—12 m lang, 1 m breit zu wählen, er bewegt sich mit 10—12 m Geschwindigkeit in der Minute.

Bei einer Leistung der Anlage von 4-5 rm Holz in der Stunde sollen nicht mehr wie 16 resp. 20 Mädchen zum letzten Nachsortiren angestellt werden. Diese werden, unter Kontrolle gestellt, den letzten Rest der Aeste aus den Holzspänen sortiren können.

Wie man sieht, ist bei dieser Anlage der ganze Transport selbstthätig. Erhält der Nachsortirgurt wie auf dem Bilde zum Schluss einen ansteigenden Teil, so kann das fertige Holz gleich in Säcke fallen. Es kann aber auch ein Elevator angebracht werden, der das fertige Holz bis zum Kocherboden schafft. Die sämtlichen Maschinen können auch in einer Etage hintereinander gestellt werden, wobei dann der Elevator ganz wegfällt.

Die ganze erforderliche Kraft für die Anlage mit 4—5 rm stündlicher Leistung wird auf 18—20 PS angegeben. Die Wartung ist sehr gering und die dauerhafte Konstruktion vermeidet Reparaturen.

In Natron- und Sulfat-Zellstofffabriken wird der Nachsortirgurt meist fortgelassen, da die maschinelle Reinigung genügt.

Verfasser verdankt der Maschinenfabrik und Eisengiesserei A.-G. zu Bautzen noch den Plan Tafel 54 zweier Längsschnitte Fig. I u. II und einen Grundriss Fig. III einer Holzzerkleinerungs- und Sortirungs-Anlage für Celluloseholz nach neuester (1901) Anordnung.

Nach Kenntnis des vorstehend schon Gesagten sind diese Darstellungen S. 169 leicht verständlich.

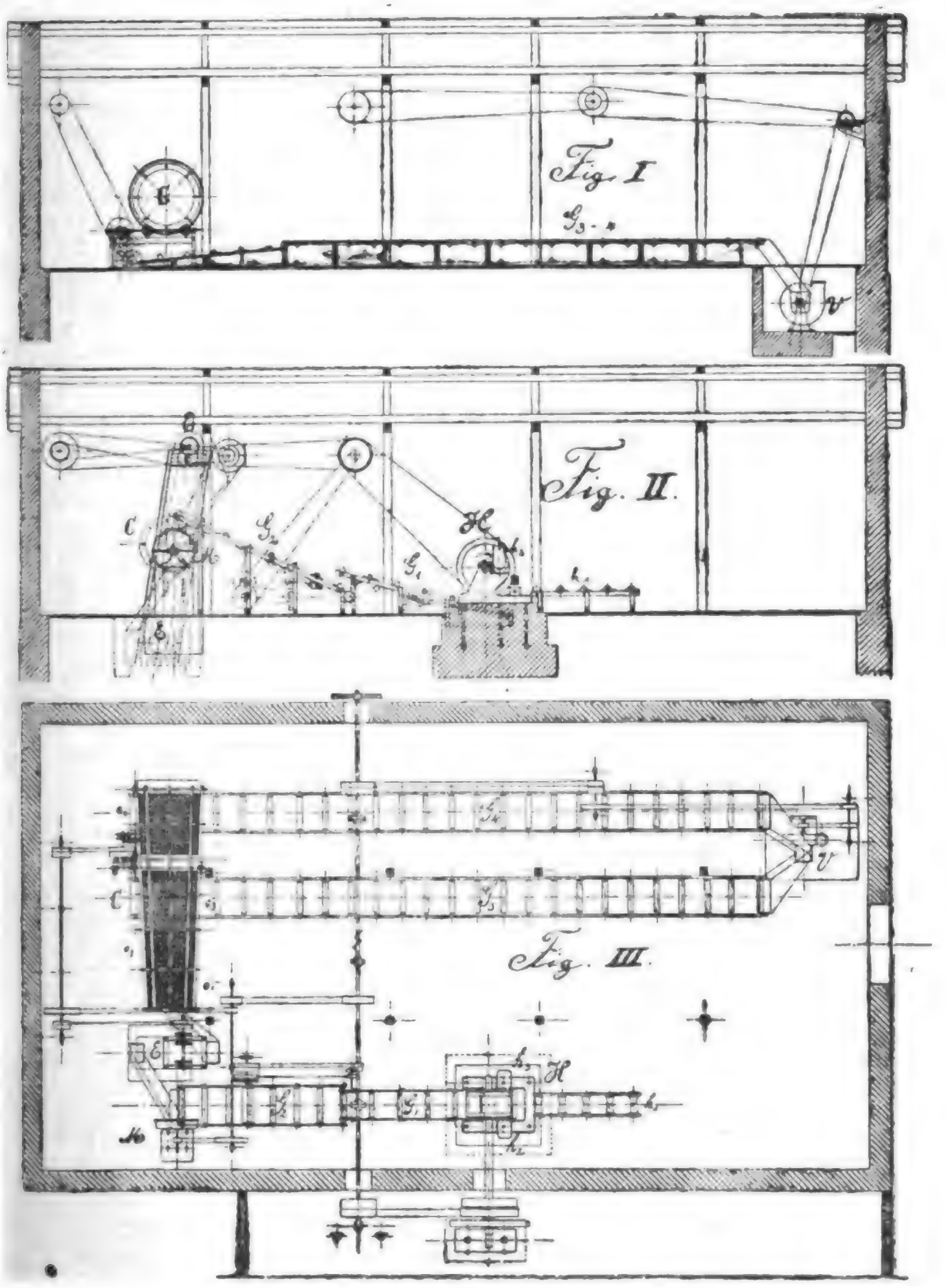
Der Grundriss Fig. III verdeutlicht die Disposition. Unten die Hackmaschine H mit den drei Holzzuführungen h_1, h_2 und h_3, wie S. 160 Fig. 46 dargestellt und beschrieben. Die Hackspäne fallen auf einen schräge angeordneten Gurt G_1, auf dem schon eine Vorsortirung ausgeführt werden kann. Der noch steilere Gurt G_2 führt die Holzspäne, nachdem sie gewendet sind und nochmals vom Schlechten befreit werden können, nach der in halber Höhe montirten Schleudermühle M, die Späne fallen aus ihr durch ein Rohr dem Elevator E zu. Dieser Elevator hebt die Späne so hoch, dass sie durch einen weiteren Schlot der Sortirtrommel C mit den verschieden weiten Geweben bekleidet zufallen. Auf den Sieben c_1 u. c_2 findet die Absonderung feiner schwerer Unreinigkeiten statt, die Siebe c_3 und c_4 (Patent Direktor Kletzl in Gratwein) lassen die guten Späne hindurch und auf die Sortirgurte G_3 und G_4 fallen, wo die letzte Sortirung mit ausreichender Accuratesse vorgenommen werden kann. Hinten am weiten Teil des Cylinders C fallen die grob gebliebenen Aststücke heraus. Am Ende der Sortirtische G_3 u. G_4 fallen die guten sortirten Hackspäne durch Rohre einem tiefer montirten Ventilator V zu, der sie in die Füllräume oberhalb der Kocher transportirt.

Der Plan zeigt auch die Anordnung der Gesamttransmission, die zum Antriebe der Maschinen und Einrichtungen nötig sind.

Ueber die Verhältnisse der neuen amerikanischen Zellstofffabriken bezüglich der Holzzerkleinerung und Sortirung erfährt das „Wochenblatt für Papierfabrikation" Jg. 1900 S. 1852/53:

Die Hackmaschine hat 3 Messer in der ebenen, 3050 kg wiegenden stählernen Messerscheibe von 2080 mm Durchmesser, welche 300 Umdrehungen, also 900 Schnitte pro Minute macht. Der Fülltrog hat in Vertikalprojektion 45°, in Horizontalprojektion 75° Neigungswinkel zur Scheibenebene. Die Stahlwelle der Messerscheibe hat 178 mm Durchm. Die Leistung wird auf 30—42,2 fm Holz pro Stunde angegeben, dies kann nach der Rechnung bei 30 mm dicken Scheiben, 250 mm durch-

Digitized by Google



Tafel 54. Neue Bautzener Holzhack- und Sortir-Anlage.

Digitized by Google

schnittlich dickem, einige Meter langem Holz und sehr flotter Bedienung immerhin möglich sein.

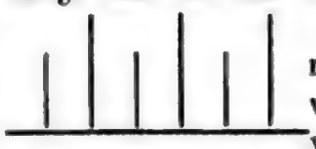
Alvin O. Lombard in Waterville Me. hat neuerdings das amerikanische Patent Nr. 662288 auf eine sehr einfache und praktische Festhalt- und Zuführ-Einrichtung für das zu hackende Holz genommen. Er treibt eine horizontale Nebenwelle von der Hackmaschinenwelle durch Riemen an. Die Drehung dieser Welle wird durch konische Räder auf eine zur Ebene der Messerscheibe parallele Welle übertragen, welche bei den Kegelrädern scharnirartig drehbar so gelagert ist, dass ihr anderes Ende mit einer scharf gezahnten Zuführrolle für das Holz in vertikalen Führungen je nach Holzstärke auf- und absteigen kann.

Die Holzscheiben passiren darauf eine äusserst leistungsfähige Alvin O. Lombardsche Schlagmaschine. Sie werden, von oben eingeführt, in ihr zu gleichmässig grossen, guten Holzspänen zertrümmert, während die härteren Aststücke unzerschlagen bleiben.

Diese Maschine besteht aus zwei horizontalen Eisenwalzen von 220 mm Durchmesser und 900 mm Länge, die parallel in gewisser Entfernung nebeneinander in einem starken Eisengehäuse gelagert sind. An je 4 diametral und in gleichen Entfernungen gestellten, an den Walzen befestigten Bolzen hängen locker in Abständen von 50 mm bewegliche Schläger. Aus dem Fleisch jeder Walze sind je die nötigen Aussparungen für die Schläger der anderen Walze vorgesehen. Die Bolzenlager für die Schläger sind mit Holz ausgekleidet. Die Walzen arbeiten mit 1200 Umdrehungen pro Minute gegeneinander, auch befinden sich am starken Gehäuse noch entsprechende Buckel, durch welche die sich infolge der Fliehkraft radial stellenden Schläger hindurch schlagen. Da die Schläger an den Bolzen lose beweglich hängen, so können sie harten Aesten ausweichen, und bleiben die letzteren unzertrümmert. Die Maschine braucht nur einen 125 mm breiten Riemen (Durchmesser der Riemenscheibe ist nicht angegeben). Diese Schlagmaschine soll die Scheiben von 3 Hackmaschinen obiger Leistung, also 90 bis 130 fm Holz in 1 Stunde zertrümmern, ohne Teile des Holzes in Mehl zu verwandeln.

Die Maschine wird wegen dieser enormen Leistung und verhältnismässig geringen Kraftbedarfs sehr gelobt.

Die aus der Schlagmaschine kommenden Späne werden in einem 9 m langen Cylinder entstaubt und sortirt. 3 m der Länge sind mit gelochtem (3 mm Löcher) Blech belegt; durch die Löcher fallen der Staub, Schmutz, Sand etc. aus dem Kochholz; 1,5 m der Länge sind mit 8 mm □ weitem Drahtgewebe belegt und 4,5 m der Länge sind mit auf hohe Kante gestellten



Flacheisenschienen, niedrig und hoch abwechselnd, verkleidet, welche zwischen sich 11 mm Entfernung lassen. Durch diese verschiedene Höhe des Flacheisenrostes wird ein leichteres Umkippen und baldiges Durchschlüpfen der guten Holzstücke bewirkt, ohne dass sich die Zwischenräume verstopfen. Die Ast-, überhaupt grob gebliebenen Holzstücke rollen bei der Drehung des (wahrscheinlich schief gelagerten) Cylinders aus demselben, gehen durch eine kleine Hackmaschine und wandern bis zur späteren Verarbeitung zu IIIa Stoff in einen Vorratskasten.

Die durch das 8 mm maschige Sieb durchgefallenen Spänchen, Aestchen etc. gehen durch eine Lombard'sche Sortirmaschine, deren Prinzip Fig. 55 S. 171 wiedergegeben ist.

Am unteren Ende eines vertikal stehenden Cylinders C von 600 mm Weite, bewegt sich, vom Getriebe D angetrieben, ein Ventilator V, welcher durch das Loch L der unteren weiten Kammer äussere Luft ansaugt und sie durch den Cylinderring C über die Cylinderkante K wieder nach aussen treibt. Ein Elevator schafft die durch das 8 mm maschige Sieb gefallenen Späne in den Füllkegel A, durch das 200 mm weite Blechrohr fallen diese auf den Teller B und gelangen von da in den Hohlring-

Digitized by Google

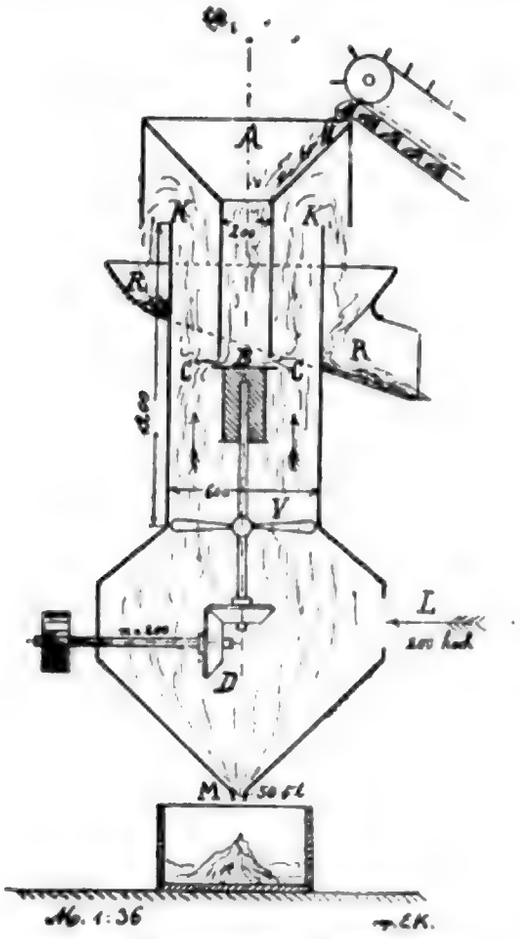


Fig. 55. Lombard'sche Sortirmaschine.

cylinder C, in welchem durch die Luftströmung die Sortirung in leichte, gute Holzspäne und in schwere Kies- und Aststücke (Teufelchen genannt) vor sich geht, indem erstere nach aussen getrieben in die Rinne R fallen und nach den Transportgurten des Kochholzes gefördert werden, die Teufelchen aber dem Luftstrom entgegen nach unten fallen und durch eine 50 mm weite Oeffnung M schlüpfend in einem untergestellten Vorratskasten sich ansammeln. Die Oeffnung L kann in ihrer Grösse durch Stellung eines Schiebers vergrössert und verkleinert werden, wodurch eine zweckmässige Regulirung des Luftstromes im Apparate herbeigeführt wird.

Das aus dem Sortircylinder fallende und aus der Lombardmaschine kommende Holz wird auf Laufgurten von 1 m Breite noch einer letzten Handsortirung unterworfen und rechnet man auf 1 t = 907 kg Tagesproduktion Cellulose je ein Sortirmädchen an diesen Laufgurten.

Die Laufgurte fördern die Späne an einen Elevator, der sie 33 mm hoch in die Vorratsbehälter über den stehenden Kochern befördert.

Nachträglich sei hier noch einer neuesten Holzhackmaschinen-Konstruktion gedacht, auf welche H. G Shortt in Carthage, N.-Y., das amerikanische Patent Nr 666 211 (1900) nahm.

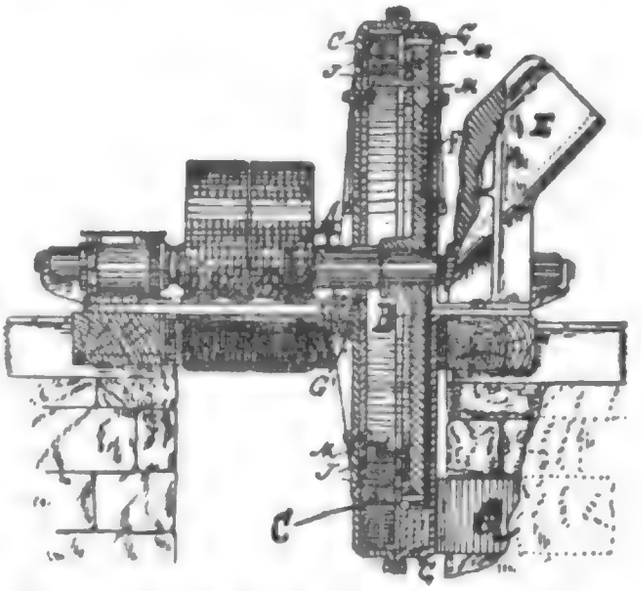


Fig. 55a. Hack-, Brech- und Fördermaschine System Shortt.

Es ist eine durch Riemen angetriebene Hackmaschine mit horizontaler Welle A Fig. 55a und vertikaler Messerscheibe B. Die letztere läuft in einem geschlossenen Gehäuse, welches an der hinteren Wand bei G_1 Luft eintreten lässt und im äusseren Ring konzentrisch angeordnete Stiften J trägt, durch welche an der Messerscheibe ebenfalls konzentrisch angeordnete Stifte M hindurchschlagen. Am äussersten Umfange trägt die Messerscheibe B mitrotirende Windflügel C, welche die durch die Stifte M u. J zerschlagenen Holzspäne durch das unten anschliessende Rohr Q nach dem Kocherboden oder nach der Sortirung blasen.

Das Scheibenschneiden geschieht wie gewöhnlich durch die Messer der Messerscheibe. Das Holz wird in den schrägen Trog E den Messern zugeführt.

Man hat also das Scheibenschneiden, das Zertrümmern derselben und das Befördern durch e i n e Maschine erreicht. Nach Aussage eines deutschen Fachmanns

Digitized by Google

soll übrigens diese gleiche Einrichtung in Schweden schon seit Jahren benutzt worden sein.

Das Zerkleinern mit Kreis- und Bandsägen und Sortiren mittelst des Handbeiles.

Anfang der 80er Jahre hatte Verfasser Gelegenheit, in der Cellulosefabrik des Herrn Professor Dr. A. Mitscherlich zu Hann. Münden dessen Verfahren der Zerkleinerung des Holzes kennen zu lernen. Das geschälte Rundholz wurde, wie schon S. 156 linke Sp. unten gesagt, mittelst Bohrmaschinen, so viel angängig, von Aesten befreit und auf Kreissägen in Querscheiben (durch Schnitte senkrecht zur Achse des Holzes) von 2—3 cm Dicke geteilt. Aeste und unreine Sägespäne (Sägemehl) wurden verbrannt, die sauberen Sägesgäne mit zu Cellulose verkocht.

1886—1889 hatte Verfasser eine nach dem Verfahren Mitscherlich arbeitende Sulfitzellstofffabrik einer grossen Papierfabrik unter seine Leitung bekommen. Während nun einige Einrichtungen dieser Anlage in genannter Zeit ganz verändert wurden, blieben die dort eingeführten Zerkleinerungs- und Sortirverfahren vollständig bestehen, da sie für den Kleinbetrieb befriedigten und sich auch in vielen anderen Fabriken bewährt hatten.

Das geschälte Holz wurde mit allen Aesten auf besonders leicht zu führenden Kreissägen in $2^1/_2$ bis 3 cm dicke Scheiben geschnitten und unter Aufsicht eines holzverständigen Aufsehers durch Jungen sortirt, indem ganze rotfaule Holzscheiben gleich beim Abfallen an der Säge und Scheibenteile, die stark harzhaltig waren, sowie alle erkennbaren Aeste von dem guten Holz ausgeschieden wurden. Zu dem letzten Behufe war es notwendig, viele Scheiben mit dem Handbeil zu zerhacken und die untauglichen Teile auszuscheiden.

Das so erhaltene Ia Holz wurde dann mit den reinen Sägespänen zu Ia Stoff verkocht, das IIa Holz (und die Aeste) zu IIIa Stoff.

Es ist eine unbestreitbare Thatsache, dass aus solchen Scheiben gekochter Stoff eine grössere Zähigkeit besitzt, als Stoff von gehacktem Holze. Diese eigene Erfahrung wird durch das Urteil von Fabrikanten bestätigt, welche bei der Holzzerkleinerung sowohl das Hacken, als das Scheibenschneiden bei sonst gleichen Verhältnissen ausüben.

Ein aber auch nicht abzuleugnender Nachteil, der bei den in Deutschland so hohen Fabrikationsholzpreisen schwer ins Gewicht fällt, ist der unausbleibliche hohe Verlust an Sägespänen, welcher, wie aus der Tabelle III A S. 13 zu ersehen ist, bei 30 mm dicken Scheiben etwa $\frac{100 \cdot 4}{34} =$ 12 % betragen wird, wenn man alle Sägespäne von der Fabrikation ausschliesst. Führt man die scheinbar reinen Sägespäne dem guten sortirten Holz im Kocher zu, so wird, da in den ganz rein aussehenden Spänen natürlich auch die Sägespäne von rotfaulem Holze und der durchschnittenen Aeste enthalten sind, die Reinheit der ganzen Kochung heruntergezogen; auch ergibt die Erfahrung, dass der aus den Spänen resultirende Stoff unreiner und weniger fest ausfällt, als der von Ia Holz.

Wo es auf Erzielung reinen Ia Stoffes ankommt, ist es daher besser, die Sägespäne ganz von dem Ia Holz auszuschliessen und sie etwa mit dem IIa Holz und den Aesten zusammen in geringeren Stoff umzuwandeln.

In Abschnitt III A S. 8—13 ist Näheres über Konstruktion, Kraftbedarf und Betrieb der Kreissägen mitgeteilt. An dieser Stelle sei aber noch der für das Scheibenschneiden besonders bequemen Konstruktion einer Kreissäge mit Schiebetisch gedacht, welche in der vom Verfasser geleiteten Sulfitzellstofffabrik sich bestens bewährt hat und an der während der 3 Jahre seiner Betriebsleitung kein Unglücksfall vorkam.

Fig. 56 gibt einen Längsschnitt, Fig. 57 einen Grundriss dieser Maschine, welche Rundholz bis zu 30 cm in Scheiben zu zerlegen zulässt.

Die Maschine ist wie eine gewöhnliche Kreissäge mit Schiebetisch konstruirt. Der

Digitized by Google

Tisch ist nach links durch die Kraft des Sägers auf drei Rollenpaaren R (Fig. 56) horizontal verschiebbar und wird nach erfolgtem Schnitt durch das Gewicht G mittelst bekannter Gurtaufhängung in die Anfangsstellung automatisch nach rechts hin zurückgezogen. Zur Begrenzung der Tischbewegung dienen die Anschläge P_1 links und P_2 rechts. Das geschälte Rundholz H von 1 bis etwa $1^1/_2$ m Länge ruht nach unten auf 4 kleinen, aus der Tischplatte etwas vorragenden Rollen r und stützt sich gegen den senkrecht zur Fahrrichtung auf der Tischplatte befestigten Anschlagwinkel N. Das Rundholz H wird quer über den Tisch bis an einen starken, ebenfalls an der Tischplatte befestigten Anschlagwinkel A geschoben und vom Säger mittelst eines mit scharfen Spitzen versehenen Hebels T, welcher in einem Universalgelenk U leicht beweglich aber solide gelagert ist, unverrückbar festgehalten. Mit der rechten Hand auf den Hebel drückend, mit der linken und dem Körper den Tisch nach links schiebend, vollführt der Säger und das so viel als thunlich in einer Schutzhaube laufende Kreissägeblatt K den Querschnitt durch das Holz H. Es fällt jedesmal eine Scheibe in der Nähe des Kreissägenblattes nieder. Der Säger lässt darauf den Tisch soweit zurückrollen, dass das Holz mit seiner Querschnittfläche ausserhalb der Kreissägenfläche liegt, darauf treibt er mittelst seitlichen Druckes am Hebel T die Holzrolle H wieder gegen den Anschlag A, vollführt den zweiten Schnitt und (bei Nachsetzen des Hebels nach dem Ende zu) so fort, bis das letzte Holzstück von etwa nur 6 cm Länge mit Vorsicht beim Einsetzen der Hebelspitzen in das Holz und Vorschieben des Tisches gegen die Säge in zwei Teile von etwa 3 cm Dicke zerlegt ist. Die kleinen Rollen r erleichtern das Vorschieben der Holzrollen ganz wesentlich. Doch muss der Säger bei den letzten Schnitten das

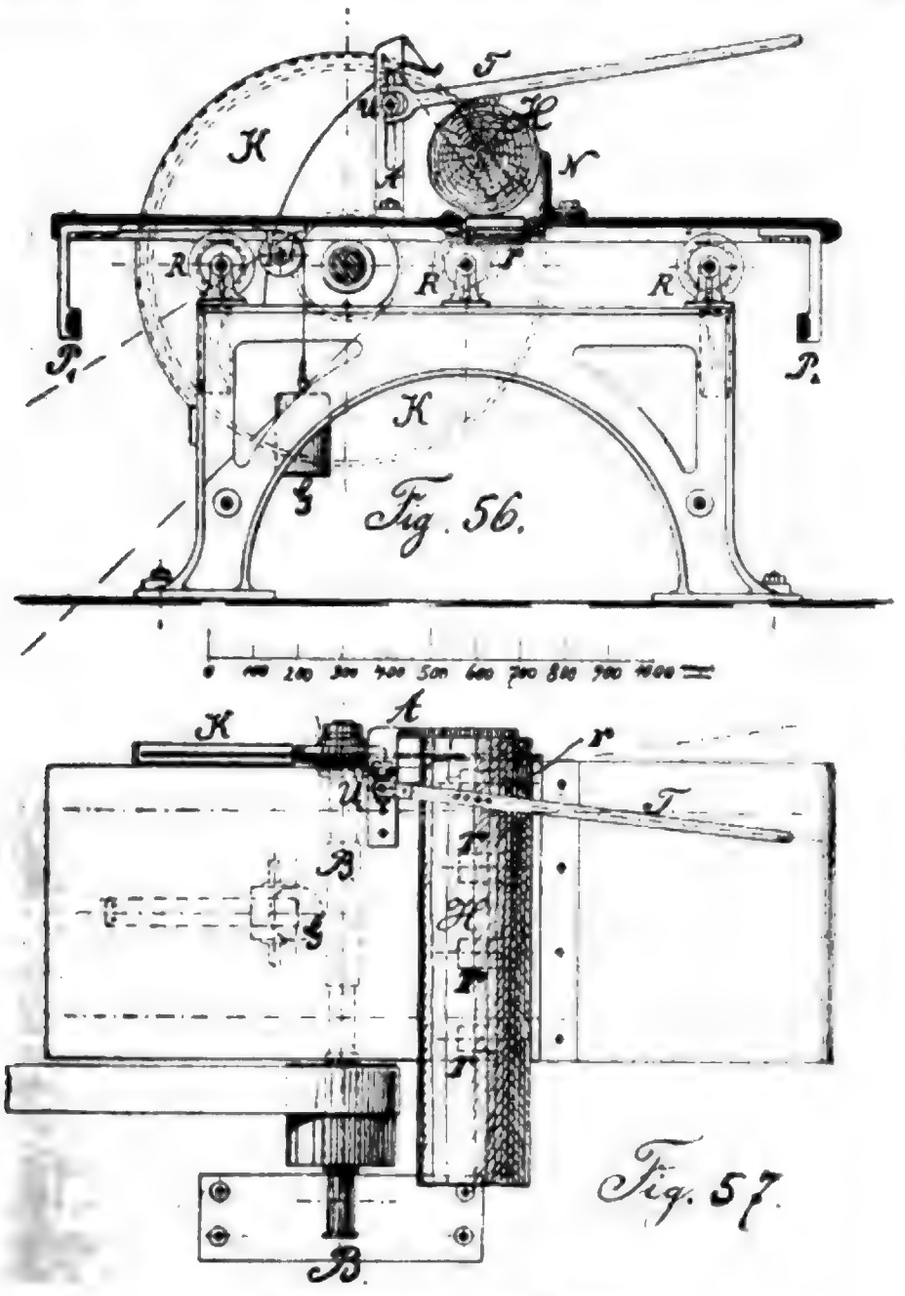


Fig. 56 Längsschnitt, Fig. 57 Grundriss.
Scheibenkreissäge mit Schiebetisch.

kurze Holz mit der Hand stellen und Vorsicht wie Aufmerksamkeit üben. Das Universalgelenk U ist leicht in der Höhe am Anschlagwinkel A verstellbar, so dass Rollen von etwa 8 bis 30 cm auf gleicher Säge geschnitten werden können.

Die Fig. 58 und 59 geben näheren Aufschluss über die Detail-Konstruktion des Universalgelenkes. A zeigt ein Stück des Anschlagwinkels an der geschlitzten Stelle, durch den Schlitz geht die Schraube B mit vierkantigem Kopf, über welche der Hohlzapfen C mit vierkantigem Ansatz und einer in den Schlitz passenden Nase l geschoben wird, auf diesen Hohlzapfen passt drehbar der Teil D mit den Zapfen Z und Z_1. Die Zapfen lassen die Drehung der Gabel G um ihre Achse zu. Die Gabel G ist mittelst der Schraube S aus zwei Teilen

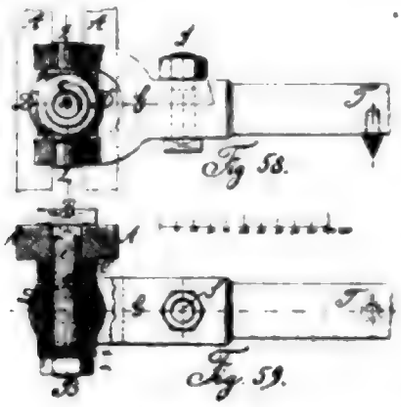


Fig. 58/59. Universalgelenk zur Scheibensäge.

zu einem Stück solide verbunden und schliesst sich an sie der Hebel T mit den Mitnehmerspitzen. Die Unterlegscheibe n wird mittelst der Mutter m fest gegen den Hohlzapfen C gepresst und gleichzeitig durch Pressung dieses Hohlzapfens C und des Schrauben-Vierkantkopfes gegen den Anschlagwinkel A das Universalgelenk an einer Stelle des letzteren unverrückbar festgestellt. Bei gewünschter Höhenverstellung des Universalgelenkes hat man nur die Mutter m ein wenig zu lösen, die ganze Einrichtung in die nötige Höhe zu bringen und die Mutter B wieder fest anzuziehen.

Nach Betriebserfahrungen teilt ein geschickter Säger in einer Arbeitsstunde 0,72 bis 0,9 rm (= 0,5 bis 0,63 fm) weiss geschältes Rundholz von etwa 12 bis 25 cm Durchm. Die Scheibensäge hatte 900 mm Durchm. des Blattes und machte 750 bis 800 Umdrehungen in der Minute, hatte also eine Umfangsgeschwindigkeit v = 35,5 bis 38 m. Bei n = 900 und daher v = 42,5 m, was bei vorzüglicher Qualität der Sägeblätter noch als zulässig erachtet werden dürfte, würde die Leistung einer solchen Scheibensäge auf 0,8 bis 1 rm geschältes Holz gesteigert werden können.

Zum Wegnehmen und Vorsortiren der Scheiben von der Säge ist für dieses Quantum 1 Bube, für das Aushacken und Sortiren der guten Scheiben sind 2 bis 3 Buben (je nach Stärke und Aestigkeit des Holzes) erforderlich.

Eine Schutzvorrichtung gegen Unglücksfälle für die Säger an den Scheibensägen sei noch erwähnt. Um das in richtige Stellung bringen der kurzen Endstücke gefahrloser zu gestalten, wird in jedes Rundholz, ehe es auf die Maschine gehoben wird, ein mit Stahlspitzen versehener Holzhebel mit Handgriff eingeschlagen, der das Vorschieben und Ausrichten des kurzen Endstückes bei den letzten Schnitten wesentlich erleichtert und vermeidet, dass der Säger mit seinen Fingern der rotirenden Kreissäge zu nahe kommt.

Fig. 60 gibt ein Bild dieser beachtenswerten Hilfsvorrichtung, dem Schutzhebel.

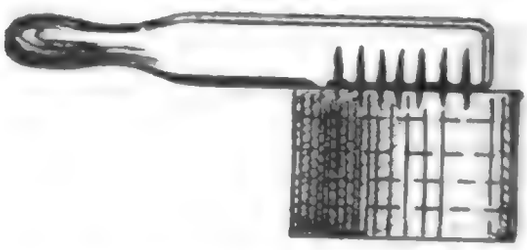


Fig. 60. Schutzhebel für Scheibensäger.

Doppelte Bandsäge.

Im Abschnitt III. A. S. 13 u. 14 ist bereits ein Bild Fig. 5 der Doppelbandsäge gegeben und gesagt, dass die Einführung derselben in einigen Zellstofffabriken erfolgt ist. Es sind das aber wohl nur

Digitized by Google

kleinere Betriebe, die in Betracht kommen. Diese Bandsäge hat den Vorteil, dass mit zwei Blättern nebeneinander gleichzeitig je zwei Holzscheiben geschnitten werden und dass ein verhältnismässig geringer Holzverlust stattfindet, da die Schnitte der Bandsägenblätter viel schmäler sind als die der Kreissägen.

Wegen der feineren Schärfung der Bandsägen ist aber das Sägemehl, das durch dieselben entsteht, noch weniger zum Kochen von Zellstoff geeignet.

Kreissägen mit 20 Blättern.

Nach Mitteilungen in C. Hofmann's Handbuch der Papierfabrikation hatte die Firma Edwards & Co. in Saginow, Mich., 1892 eine Maschine gebaut und in Betrieb gesetzt, in welcher runde Holzklötze von 76 cm Länge in 21 Scheiben von etwa 3½ cm Dicke auf einen Schnitt mit 20 Sägeblättern, nebeneinander auf einer Achse befestigt, zerlegt werden. Ausser der Sägenwelle ist eine zweite Welle, die beim Schneiden schwächeren Rundholzes 6 Umdrehungen, bei Schneiden stärkerer Hölzer 4 Umdrehungen in der Minute macht, so in der Nähe der Kreissägenwelle montirt, dass 4×21 Paar Festklemm- und Durchführungsfinger-Einrichtungen das Holz während des Schnittes festhalten, durch die Sägeblätter durchführen und die je 21 Scheiben über einem Elevator fallen lassen, der sie auf den Kocherboden befördert. Die entstehenden Sägespäne werden von einem Exhaustor angesaugt und ebenfalls auf einen anderen Platz des Kocherbodens geblasen.

In der Maschine werden in der Minute $6 \times 4 \times 21 = 504$ Scheiben aus schwächerem Holze, resp. $4 \times 4 \times 21 = 336$ Scheiben aus stärkerem Holze erzeugt. Bei Annahme von Durchmessern von 15 resp. 25 cm Durchm. ergibt sich eine Stundenleistung von 20 bis 40 fm ∾ 30 bis 60 rm Holzzerkleinerung in einer Arbeitsstunde. Freilich wird diese Maschine auch 80 bis 100 PS zum Betriebe und grosse Aufmerksamkeit für Inordnunghaltung erfordern. Für Bedienung soll 1 Mann genügen, selbstverständlich bei Anwendung automatischer Transporteinrichtungen.

Verfasser hat über eine dauernde Anwendung dieser Sägemaschinen in Amerika im Laufe der Jahre weiter nichts erfahren und dürfte die Hackmaschine in Amerika allgemein Eingang gefunden haben.

Der Einfluss der Zerkleinerungsart auf die Ausbeute des Holzes an Zellstoff. Die Ausnützung des Füllraumes der Kocher. Kosten der Zerkleinerungs- und Sortirungsarbeit.

Ueber diese für den Zellstofffabrikanten so wichtigen Fragen seien hier in zwangloser Folge und den späteren Abschnitten teilweise vorgreifend Erfahrungen und Rechnungen mitgeteilt.

Nach Feststellungen des Verfassers nimmt 1 Kubikmeter Kocherfüllraum von gehackten und auf einer Holzmühle gleichmässig zerkleinerten, festgetretenen oder festgestampften Spänen 42 bis 45 % Festholz auf.

Gesägte Holzscheiben und Hackspäne, in liegenden Kochern lose eingeschüttet und verteilt, füllen nur 37—40 pCt. des Kocherraumes, d. h. ein Kubikmeter Füllraum des Kochers erhält von dieser losen Füllung nur 0,37 bis 0,40 fm Holz. Nach einer von anderer Seite gekommenen Mitteilung sollen sich in stehenden Kochern pro Kubikmeter Füllraum 0,5 fm, also 50 % des Füllraumes Holzscheiben und Stücke einpacken lassen. Letzteres günstige Resultat dürfte nur unter Aufwendung besonderer Mühe, also hoher Lohnkosten und grosser Zeitversäumnis zu erreichen sein.

Nach Mitteilung eines in der Praxis stehenden Holzzellstoff-Fabrikanten soll Scheibenholz gegen Hackholz, welches auf einer Mühle gleichmässig zerbrochen ist, stets mehr Ausbeute ergeben, vorausgesetzt, dass in beiden Fällen das Holz weder gepackt noch festgestampft wurde, was mit dem bekannten Erfahrungssatz: je grobkörniger ein Material, je mehr geht in eine Kubikeinheit Raum, übereinstimmt.

Digitized by Google

Die Ausbeute des Holzes an Stoff schwankt naturgemäss auch nach der Holzgattung, der Stärke und Güte des Holzes, sowie mit dem Koch- und Reinigungs-Verfahren.

Praktische Versuche des Verfassers*) mit genau auf ein cdm ausgehobeltem, zersägtem und zerspaltenem Festholz, mit Natronlauge im grossen Kocher mitgekocht, ergaben folgende Ausbeute an Zellstoff:

Ausbeuten deutscher Hölzer bei Aetznatronkochung.

für	Kiefernstamm alt	175 g lftr. ungebl. Stoff	Deutsches Nadelholz.
»	» jung	150 » » » »	
»	Fichtenstamm stark	174 » » » »	
»	» schwach	163 » » » »	
»	Weisstannenstamm	167 » » » »	
»	Lärchenstamm	195 » » » »	
»	Weihmouthskieferstammn	130 » » » »	
»	Aspenstamm	208 » » » »	Deutsches Laubholz.
»	Rotbuchenstamm	250 » » » »	
»	Birkenstamm	285 » » » »	

1 fm Holz müsste demnach so viel kg Stoff ergeben, als hier g verzeichnet stehen.

Betriebserfahrungen.

Für die Praxis haben nur die Ergebnisse mit Holz mittlerer Stärke (etwa von 10 bis 20 cm Zopfstärke) und die Durchschnittsergebnisse längerer Fabrikationsperioden Wert.

Man gewann in den 70er Jahren aus mittelstarkem Kiefern-, Fichten- und Tannenholz bei Anwendung des Natronverfahrens pro 1 rm 100—110 kg lftr. ungebl. Stoff (à fm 143—157 kg), nach Einführung des Sulfatverfahrens ist die Ausbeute an Stoff pro 1 rm 10 bis 15 % gestiegen, also: 1 rm = 110—125 kg (pro fm 157—179 kg).

Nach einer Angabe aus Schweden soll dortiges harzärmeres Holz von mindestens 15 cm Zopfstärke (wahrscheinlich Fichten und Tannen mit etwas Kiefer) beim Kochen mit Natronlauge pro 1 rm = 124 kg lftr. ungebl. Cellulose (pro fm 172 kg), mit Sulfatlauge sogar = 145 kg lftr. ungebl. Cellulose (pro fm 200 kg) ergeben haben.

Beim Sulfitverfahren schwankt die Ausbeute pro Festmeter je nach dem Kochverfahren, und je nachdem man in Scheiben sägt und Sägespäne und Aeste verbrennt, oder letztere mit in Zellstoff umwandelt, oder hackt und mechanisch sortirt, pro Festmeter von 175 bis 230 kg (pro rm 125—165 kg).

*) Man vergl. Rohstofflehre II. A. S. 42.

Genaue Ausbeutenachweise.

A. Mit gehacktem Holz

I. Handgeschältes Fichtenholz in 5 m langen Stücken 16 und mehr cm Durchm. wurde auf einer Bandsäge getrennt, auf einer Kreissäge in 1 m lange Stücke geteilt, in Scheite gespalten, von Aesten entbohrt, auf der Hackmaschine gehackt und das gehackte Holz auf Tischen sortirt:

88,27 fm dieses Holzes im Gewicht von 44 665 kg verloren

beim Schälen	1555 kg =	3,5 %
auf der Bandsäge	875 „ =	2,0 „
auf der Kreissäge	344 „ =	0,8 „
auf der Bohrmaschine	70 „ =	0,02 „
an Splittern	130 „ =	0,03 „
Aeste am Sortirtisch	2712 „ =	6,1 „
Abfälle „ „	352 „ =	0,85 „
	6038 kg =	13,5 %

Aus Kochspänen 38 627 kg netto wurden 16 782,5 kg tr. ungebl. Ia Cellulose oder aus 1 fm = 190 kg (1 rm ∞ 133 kg), oder 43,4 % vom Gewicht der reinen Kochspäne gewonnen.

II. Handgeschältes Fichtenholz in 2,5 m langen Stücken von 16—25 cm Durchm. wurde auf einer Bandsäge von den Endköpfen befreit, auf einer Bautzener Trommelmaschine zerhackt. Die Scheiben wurden auf einer Schleudermaschine zerschlagen, auf Schüttelsieben gereinigt und

Digitized by Google

auf einem Leseband sortirt. 247,17 fm des Holzes im Gewicht von 128 528 kg verloren:

beim Schälen	4717 kg =	3,66 %
an Kopfabschnitten	797 „ =	0,62 „
Sägespäne	690 „ =	0,54 „
Splitter	3570 „ =	2,85 „
Schüttelsieb-Abfälle*)	5125 „ =	4,00 „
Aeste	2360 „ =	1,83 „
	17259 kg =	13,5 %

Aus den Kochspänen 111 269 kg netto wurden 48 630 kg tr ungebl. Ia Cellulose oder aus 1 fm = 196 kg (1 rm ∞ 137 kg), oder 43,6 % vom Gewicht der reinen Kochspäne gewonnen.

Der für den Transport, das Schälen, das Hacken etc. zu zahlende Lohn beläuft sich à fm an Männerarbeit M. 1,92, ferner für Sortiren etc. an Frauenarbeit M. 0,81, also zusammen für 196 kg Stoff M. 2,73 pro 1 fm, oder durchschnittlich M. 1,39 pro 100 kg Ia Stoff Lohnkosten. 100 kg Ia Stoff erfordern 0,51 fm ∞ 0,73 rm dieses Holzes.

B. Mit Scheibenholz.

Schon in der älteren Geheimschrift Mitscherlich's (von etwa 1883?), wie auch in Muspratt's Chemie, (neu) bearbeitet von Stohmann u. Kerl VI S. 1720 heisst es, dass das weiss geschälte Holz mittelst einer Kreissäge zunächst in Klötze von 40 cm Länge geteilt, ferner durch Bohrmaschinen entästet und dann auf Kreissägen mit einem oder mit vier Blättern in Scheiben von 3 cm Dicke zerschnitten wird.

Mitscherlich nimmt etwa 20 % Schälverlust und etwa 10–20 % Sägespanabfall je nach der Dicke der Sägenblätter an. Die vollständig rein gebliebenen Sägespäne sollen mit verkocht werden. Drei Raumteile Sägespäne werden zwei Raumteilen Scheiben gleichwertig gerechnet.

III. Nach einem Halbjahrsdurchschnitt einer kleinen Sulfitzellstoff-Fabrik mit Bandsägenbetrieb kostet das Schälen und Scheibenschneiden für 1 fm (∞ 1,43 rm) 11/16 cm Dchm. Rundholz (2–2½ m lang) M. 2,06 (Männerarbeit), das Aesteaushacken für 1 fm M. 1,03 (Frauenarbeit), Summe Putz- und Zerkleinerungslohn pro 1 fm Mk. 3,09 (oder 1 rm ∞ M. 2,16).

60,46 fm (∞ 90 rm) des lufttrockenen Holzes wogen 31 692 kg, also 1 fm wog 524 kg (1 rm ∞ 350 kg). Sie ergaben:

Handschälspäne	1572 kg =	5 %
Sägespäne b. Teilen	154 „ =	0,5 „
Bandsägenspäne	2250 „ =	7,1 „
Aeste	2139 „ =	6,7 „
Gute Scheiben u. Hack	25568 „ =	80,7 „

Es ergab eine Stoffmenge von 11097 kg ungebl. Cellulose.

Das Stoffergebnis eines Festmeter Holz = 524 kg Brutto- ∞ 423 kg Nettogewicht ohne Aeste, Schäl- und Sägespäne ist also = 183,5 kg lufttrocken, d. h. 43,4 % vom Nettogewicht, oder 35 % vom Rohgewicht dieses verwendeten Holzes. (Stoffergebnis eines Raummeter Holz mit Rinde etwa **122,3 kg**).

Nach einem anderen Halbjahrdurchschnitt ergab sich pro fm Holz sogar nur 174,2 kg tr. ungebl. Cellulose statt der angegebenen 183,5 kg, jedoch ist zu bemerken, dass in der Fabrik nur die Gewinnung von Ia Stoff erstrebt und durchgeführt war. 100 kg Stoff erfordern bei 183,5 kg Ausbeute 0,55 fm ∞ 0,78 rm Holz und bei 174,2 kg Ausbeute 0,57 fm ∞ 0,82 rm Holz.

Bei 183,5 kg aus dem Festmeter sind die Reinigungs- und Zerkleinerungslöhne à 100 kg Stoff M. 1,68. Bei einer Ausbeute pro fm von nur 174,2 kg à 100 kg Stoff M. 1,77.

IV. Verfasser hat beim Teilen von 1 m langem Rundholz (hauptsächlich Fichtenholz mit etwas Weisstanne untermischt) von 10–25 cm Durchm. auf Einblattkreissägen mit fahrbarem Tisch (s. S. 173) bei einem grossen Versuche Folgendes erfahren.

Ein Versuch mit 100 rm ∞ 70 fm frischem, gleichmässigem, feinschaligem Fichtenholz 10 bis 20 cm (wenige von

*) Die Siebabfälle werden auf einer Putzmaschine von den feinen Spänen, den kleinen schwarzen Aststücken (Teufelchen) gereinigt und getrennt verkocht.

Digitized by Google

25 cm) Zopfstärke mit vollständiger Rinde ergab folgendes:

Gesamtgewicht 57320 kg. Durch Handschälen gewonnen 23,6 rm Schälspäne und Aeste 6490 kg. Es blieben 90,75 rm weiss geschältes Holz, welches beim Teilen und Sortiren zerfiel in

118 rm	Gutes	38330 kg
44,2 „	Sägemehl	9810 „
8,5 „	Aeste u. Schlechtes	2690 „
170,7 rm		50830 kg

Dem Raum nach hatte das rohe Holz also durch das Schälen 9¼ %, dem Gewicht nach 11¾ % verloren. Heizwertversuche ergaben, dass die Schälspäne unter den Kesseln nur ⅓ von dem Wasser verdampften,*) welches durch Ia Saar- oder Ruhrkohlen in Dampf verwandelt wurde. Der Brennwert der Schälspäne entsprach also dem von etwa 1300 kg dieser Kohle = etwa 26 M. Kohlenersparnis, wenn der Transport nicht gerechnet wird. Die Aeste und das schlechte Holz ergaben etwa ⅓ vom Brennwert guter Kohlen, entsprachen also einem Brennwert von 900 kg Kohle = 18 M. Sägemehl hat ähnlichen Brennwert, also wie 3250 kg Kohle im Wert von 65 M.

Abgesehen von den Schälspänen ergab das weissgeschälte Holz

dem Raum nach:		dem Gewicht nach:
69,12 %	Gutes	75,41 %
25,89 „	Sägemehl	19,29 „
4,09 „	Aeste u. Schlechtes	5,30 „

Nimmt man den Wert des Holzes frco. Fabrik à rm = 10 M. an, so kosten die 100 rm 1000 M. und die darauf kommenden Löhne dazu etwa auf:

Akkordschälen	M. 80.—
Akkord für Scheibenschneiden	„ 45.50
Akkord für Sortiren	„ 54.50
Transporte	„ 20.—
	M. 200.—

*) Diese Angabe bezieht sich auf lufttrockene Schälspäne. Nasse, teilweise vermoderte Späne ergaben nur 0,65fache Verdampfung, leisteten also dem Gewicht nach noch nicht $^1/_{10}$ des Heizwertes von Saar- und Ruhrkohlen.

So kommen wir auf Holzselbstkosten für 170,7 rm Kochgut M. 1200 — 26 = 1174 M.

Auf 1 rm Rohholz kommen demnach Holz- und Lohnkosten M. 11,74 (1 fm ∞ M. 16,77).

Nach Jahresdurchschnitt wurden aus 1 rm Rohholz gewonnen:

68,1 %	111 kg	beste, langfaserige, leicht bleichbare Ia,
18,0 „	29⅓ „	geringere, kürzere, leicht bleichbare Ia,
4,3 „	7 „	etwas splitterige, schwer bleichbare IIa,
9,6 „	15⅔ „	braunsplittrige, nicht bleichbare IIIa
	163 kg.	

100 kg dieses Stoffgemisches erfordern 0,614 rm in Rinde gemessen ∞ 0,43 fm Holz und kosten also an zerkleinertem Kochholz M. 7,20, Holzzerkleinerungs- und Sortir-Lohnkosten M. 1,23 pro 100 kg Stoff inbegriffen.

Verbrennt man auch das Sägemehl, die Aeste, das Schlechte und die Schälspäne, so bleiben 1200 — (26 + 18 + 65) = 1091 M. Holzkosten und kann man nach der Erfahrung nur auf höchstens 105 kg Ia und 15 kg IIa Stoff aus 1 rm rechnen Holzkosten à rm M. 10,91, à 100 kg Stoff M. 9,10, darin sind Lohnkosten M. 1,67 enthalten.

Fassen wir die wichtigsten Erfahrungsresultate nochmals kurz zusammen.

Beim Schälen verlor man von 16–25 cm Durchm. Langholz 3,5 % durch Teilen in Klötze, Hacken und Sortiren, für Ia Sulfitstoff vom Gewicht des Langholzes weitere 10 %.

Aus dem verbleibenden Gewicht 86,5 % eines Festmeters Holz gewann man 190 bis 196 kg ungebl. Ia Sulfitstoff. Der Transport, das Schälen, Hacken und Sortiren kostete M. 2,73 per Festmeter.

100 kg Ia Sulfitstoff erfordern in diesem Falle 0,51 fm Holz und M. 1,42 Lohn.

Beim Schälen von 11—16 cm 2—2½ m langem Rundholz war 5 % Schälverlust konstatirt, beim Scheibenschneiden mit

Digitized by Google

Bandsägen, Aushacken der Aeste verlor man vom Holzgewicht weitere 14,3 %; die verbleibenden 80,7 % des Holzes ergaben 174,2—183,6 % Ia Stoff.

Transport, Schälen, Schneiden auf der Bandsäge kostete M. 2,06, das Aesteaushacken M. 1,03, zusammen M. 3,09 per Festmeter.

100 kg Ia Sulfitstoff erfordern 0,56 fm Holz und M. 1,73 Lohn.

Beim Schälen von 10—25 cm starkem, 1 m langem Rundholz ergab sich dem Gewicht nach 11¾ % Schälverlust. Beim Scheibenschneiden auf Kreissägen 66¼ % gute Scheiben und Ia Hackspäne, 17,5 % Sägespäne, 4,5 % Aeste und geringes Holz. Nach Jahresdurchschnitt wurde beim Verkochen allen Holzes (mit Ausnahme der Schälspäne) 163 kg Ia, IIa u. IIIa in dem S. 178 angegebenen Verhältnis per rm gewonnen, oder per fm dieses Holzes etwa 233 kg Stoffausbeute erzielt.

100 kg Stoff erfordern demnach 0,614 rm ∞ 0,43 fm Holz in der Rinde. An Zerkleinerungs- und Sortirlöhnen waren M. 1,23 per 100 kg Stoff ausgegeben.

Die Lohnkosten in kleinerem Betriebe mit Bandsägen und nur Prima-Stoffherstellung sind also ca. 50 Pfg. pro 100 kg Stoff teurer, als in grösserem Betriebe mit Kreissägen und Verwertung allen Holzes excl. der Schälspäne.

Diese Darlegungen zeigen, dass verschiedene Momente bei der Ausbeute des Holzes an Stoff mitsprechen und zwar die Holzqualität selbst, die Art der Zerkleinerung und Sortirung, der Umstand, ob man nur das gute Holz oder auch den aussortirten Ausschuss verkocht, die Kochmethode, die angewendet wird, etc.

Ebenso ergiebt sich, dass die Herstellungskosten des Stoffes wesentlich von diesen Momenten abhängig sind.

Andere Ausbeuteangaben.

Zum Vergleich seien hier noch die Ausbeuteergebnisse verschiedener Fabriken mitgeteilt, wie sie von anderen Fachschriftstellern veröffentlicht sind.

Nach C. Hofmann's Handbuch II. Auflage 1894 S. 1427 etc. machte man in einer Sulfitzellstoff-Fabrik System Mitscherlich Versuche mit starken und schwachen Stämmen von 60—80 jähr. Fichten aus sächsisch-böhmischen Wäldern.

I Hölzer 12,5 m lang, 23,5 cm Durchm. im Mittel wogen pro fm 530 kg.

II Hölzer 8,75 m lang, 10,5 cm Durchm. im Mittel wogen pro fm 538 kg.

Es ergab sich bei Holz	I	II
Verlust beim Reinigen und Zerkleinern	10,4 %	13,5 %
Prima Holz	76,4 „	72,0 „
Abfallendes Secunda und Tertia Holz*	13,2 „	14,5 „

Es ergab sich auf 100 Rohholz eine Ausbeute an

Prima Zellstoff	31,29 %	30,09 %
Secunda	8,37 „	4,00 „
Tertia	2,53 „	2,31 „
	37,19 %	36,40 %
Demnach Ausbeute pro fm	197,1 kg	195,8 kg

Wenn nun zwar die Ausbeute des starken Holzes danach nur ein Geringeres höher ist, als die des schwachen, so weist Hofmann mit Recht auf den teureren Preis des stärkereren Holzes hin und sagt, dass es im allgemeinen vorteilhafter sei, schwächeres Holz von etwa 40—60-jährigen Beständen zu verarbeiten. Nur da, wo das stärkere Holz nicht viel teurer sei, als das schwache und feiner, reiner Zellstoff hergestellt werden solle, giebt er dem stärkeren Holze wegen seiner grösseren Reinheit den Vorzug.

Professor Max Schubert macht in seinem Werk Die Cellulosefabrikation, II. Auflage S. 109/10 verschiedene Angaben.

Dieser Verfasser hat in einem von ihm geleiteten Betriebe (System Mitscherlich) für 100 kg Sulfitzellstoff 0,956 rm = 0,62 fm Fichtenholzverbrauch festgestellt.**

Er sagt ferner, Weissenborn rechnete nach älteren Veröffentlichungen auf 1 fm = 200 kg oder 1 rm = 140 kg Celluloseausbeute. Eine süddeutsche Sulfitzellstofffabrik rechne durchschnittlich auf 1 fm 156 kg lufttr. Cellulose auf 1 rm 109 kg. [Eine norddeutsche Fabrik habe aus 5210 rm Holz 715 000 kg (I., II. und III.) Stoff, also à rm 137 kg gewonnen. Waldhof (System Ritter-Kellner) gab an einem der früheren Jahresabschlüsse an Holzverbrauch 170 000 fm Jahresproduktion 25 000 000 kg, das ergiebt pro fm = 148, pro rm = 104 kg Zellstoffausbeute.

* Ob dieses Abfallholz mit verkocht wird, ist nicht gesagt.

** Schubert rechnet 1 rm nach seinen Versuchen = 0,65 fm.

Digitized by Google

Fassen wir die vorstehend niedergelegten Resultate nur bezüglich der Ausbeute deutschen Fichtenholzes zusammen, so ergiebt sich an lufttrockenem Stoff:

		à fm	à rm
	nach Direktor N		
Bands. Gehacktes Holz	Ia u. IIa Stoff		
	1) „ „ „ „	190 kg	133 kg
	2) „ „ „ „	196 „	137 „
	nach Schubert		
	3) Ia (f. Waldhof)	149 „	104 „
Bands.	Bandsägenbetrieb nach Direktor N		
	4) Ia u. IIa Stoff	183,5 „	122,3 „
Kreiss. Scheibenholz.	Kreissägenbetrieb nach Kirchner		
	5) Ia, IIa u. IIIa Stoff	233 „	163 „
	nach Hofmann		
	6) Ia u. IIa Stoff	196,5 „	— „
	nach Schubert		
	7) nur Ia Stoff	161 „	104,6 „
	8) nur Ia „	— „	109 „
	9) Ia u. IIa „	— „	137 „

Aus alledem ersieht man, dass die vom Verfasser als wirklich erreichte hohe Jahresausbeuteziffer 1 fm = 233 kg oder 1 rm = 163 kg (I, IB, II u. III) Stoff nur erzielt werden kann, wenn die Verhältnisse so liegen, dass man für die eigene Papierfabrik einmal schwächer, das andere Mal stärker kochen darf, und wenn ausserdem alle Sägespäne, Aeste etc. in Stoff verwandelt werden. Fabrikanten, die für den Verkauf nur Prima-Sulfitstoff erzeugen wollen, können weder das eine noch das andere sich zu nutze machen und dürfen daher nur durchschnittlich 150 kg pro fm ∾ 105 kg pro rm Ausbeute rechnen.

Ueber die Ausbeuten ausländischer Hölzer an Sulfitzellstoff ist in der deutschen Litteratur wenig bekannt geworden. Nach einer Angabe im Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1900 S. 1852 rechnet man auf 432 fm Holz 60 amerikanische Tonnen Stoffausbeute = 54,420 t (à 1000 kg), also à fm = 126 kg, doch kann man aus dieser einen Angabe nicht mit Zuverlässigkeit einen Schluss ziehen.

Von den Ausbeuteergebnissen des Holzes, Strohes etc. wird in der Folge noch öfters die Rede sein.

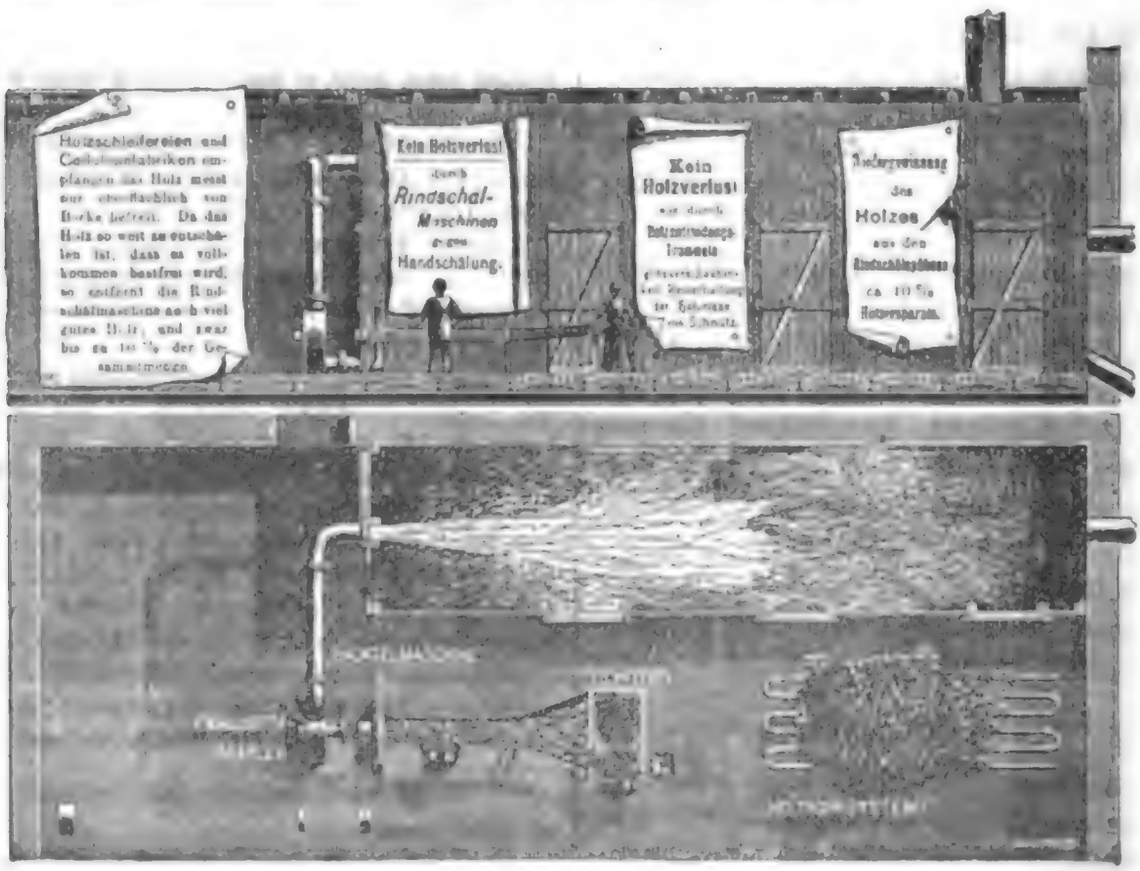


Fig. 61. R. Dietrich. Schälspäneverwertung.

Digitized by Google

Umwandlung der Schälspäne in Stoff.

Der Wert der Schälspäne als Brennstoff und als Streumaterial, als welches es an einigen Stellen Verwertung findet, ist verhältnismässig gering.

Da die Schälspäne nun zum grossen Teile gutes Splintholz enthalten, so ist Herr Robert Dietrich in Merseburg zur Verkochung derselben in Stoff übergegangen.

Das Wochenblatt für Papierfabrikation berichtet über das Verfahren in No. 8 Jg. 1901 S. 465 wie folgt:

Verfahren, aus Rindenschälspänen das mit abgehende Holz zurück zu gewinnen. D.R.P. 100863.

Die Rindenschälspäne, welche bei der Hand- oder Maschinenschälung entfallen, werden in natürlicher Sommertrockne, oder — wenn nass — auf einem Heizrohrsystem getrocknet, über einem Sortirtisch mit der Hand von loser Borke, Bast etc. befreit, über einen daranstossenden Tisch in die Lade einer Häckselmaschine stärkster Konstruktion geschoben und in Stücke von 2—3 cm Länge zerschnitten. Diese aus Holz und fest daran hängender Borke etc. bestehenden Stücke werden von einem Exhaustor-Raspler, D. R. P. 97391 (man vergleiche vorn S. 148/49), mittelst eines Trichters angesaugt. Dieser Apparat trennt das gute Holz von der Borke etc. und bläst alles in einen mehr hohen als breiten, dabei sehr langen Raum, wo die Trennung in Erde, schweren Schmutz, Holz, Borke und leichte Spreu vor sich geht.

Die gereinigten Holzspäne werden dann zu Stoff verkocht, Borke und Bast an den Kesseln verbrannt. Man kann auch die Hackspäne durch den Exhaustor-Raspler in einen Cyclon blasen und dann aus diesem in einen sich drehenden Sortircylinder fallen lassen, wobei die brüchige Borke etc. grösstenteils durch die Maschen der Cylindersiebe gleiten, während die gereinigten Holzspäne hinten am Cylinder ausfallen.

Zu dieser neuen Dietrich'schen Verwertung der Schälspäne bemerkt der Patentinhaber noch, dass die Verwertung der Rindenspäne in Ländern, wo das Fabrikationsholz teuer ist, sich wohl verlohne. Man sei im stande, bei Anwendung einer nur $2^1/_2$° (statt 5°) B.-Sulfitlösung aus gehäckselten Spänen, die fest in die Kocher gestampft werden, 30—33 % des ursprünglichen lufttrockenen Gewichtes der Späne an zwar etwas grauem, splitterigem, aber festem Sulfitstoff zu gewinnen, der sich für bestimmte Packpapiersorten - Herstellung vorzüglich eigne*). Die geringen Kosten der Einrichtung würden bald verdient.

Holzspäne-Transport.

Ueber den Transport der Holzspäne ist vorn S. 167, 169 und 171 schon angegeben, dass bewährte Einrichtungen Laufgurte und Elevatoren sind. Hat man es mit gehacktem Holze zu thun, so kann man sich auch der Druckluft, durch Ventilatoren (beim Stroh S. 151 Fig. 35 dargestellt und beschrieben), oder durch Dietrich'sche Exhaustor-Ventilatoren (S. 149 dargestellt) erzeugt, bedienen.

Für den Gesamttransport der Späne in einer Sulfitstofffabrik mit liegenden Kochern giebt Fig 62 (s. folgende S. 182) ein Beispiel unter Anwendung von Laufgurten und Exhaustor-Raspler nach Dietrich.**)

Rechts im Bilde oben ist bei der Hackmaschine ein Laufgurt angedeutet, an welchem 6 Frauen das rotfaule Holz und die Aststücke heraussortiren. Das vorsortirte, teilweise noch grobe Holz fällt vom Laufgurt dem Exhaustor-Raspler zu, der es gleichmässig zerkleinert und in einen Cyclon am höchsten Punkte des Mittelbaues befördert. Hier trennt sich Luft und leichter Staub von den Holzspänen. Letztere fallen durch einen Holzschlot in eine

*) Die von Herrn Dietrich dem Verfasser eingesandten Stoffe zeichnen sich durch feste Faser und graue, etwas splitterige Beschaffenheit aus, die daraus hergestellten hübschen hellgrauen und rötlichen Bast- und Javapapiere finden flotten Absatz.

**) Im Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1901 Nr. 8 S. 466 veröffentlicht.

Digitized by Google

Sortirtrommel, welche Sand, feine Astsplitter etc. am engen Ende heraussortirt, grob gebliebene Ast- und Harzstücke hinten auswirft und die guten Späne auf einen weiteren Laufgurt fallen lässt, an dem 6 Mädchen die weitere Sortirung besorgen. Am Ende dieses Laufgurtes links fallen die Späne durch einen grossen Trichter in an dessen spitzen Ausmündungen leicht auswechselbar befestigten Säcke. Ein Mann besorgt das Auswechseln, Zuschnüren und Aufschichten der Säcke. Der feine Abfall aus der Sortirtrommel wird verbrannt, der grobe Abfall wird ebenfalls in Säcke gefasst (siehe Mittelbau unterhalb der Sortirtrommel) und gelegentlich zu einer Kochung geringeren Stoffes verwendet.

Das genannte Personal, 6 Frauen, 6 Mädchen, 1 Mann, soll zur Sortirung der Holzspäne für 12 t tr. ged. Cellulose Tagesproduktion genügen.

Selbstverständlich erfordert das schnelle Füllen der Riesenkocher, der Transport und das Ausleeren der Säcke und für die Verteilung und das Festtreten der Späne in den Kochern auf einige Stunden ein mehrköpfiges Personal, auch macht der Verschleiss der Säcke natürlich Kosten.

Diese Lohnkosten kann man sehr vermindern und die Ausgaben für die Säcke kann man ganz ersparen, wenn man oberhalb der Kocher grosse Vorratskästen erbaut, in welche die Holzspäne durch Elevator gehoben, mittels Schnecken oder Laufgurte verteilt und mit entsprechenden Trichtern vom Boden der Vorratskästen den Füllöffnungen zugeführt werden.

Eine einfache, praktisch als ausreichend und vorteilhaft in Deutschland und im Auslande bewährte Einrichtung ist die Anordnung für stehende Sulfitkocher, welche Fig. 63 durch eine Ausführung angedeutet ist.*) A ist der stehende Kocher, B der Span-Vorratskasten, C D der Elevator.

*) Im Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1900 Nr. 20 S. 1854, als in der Sulfitholzzellstoff-Fabrik in Waterville (Maine) System Meurer ausgeführt, veröffentlicht.

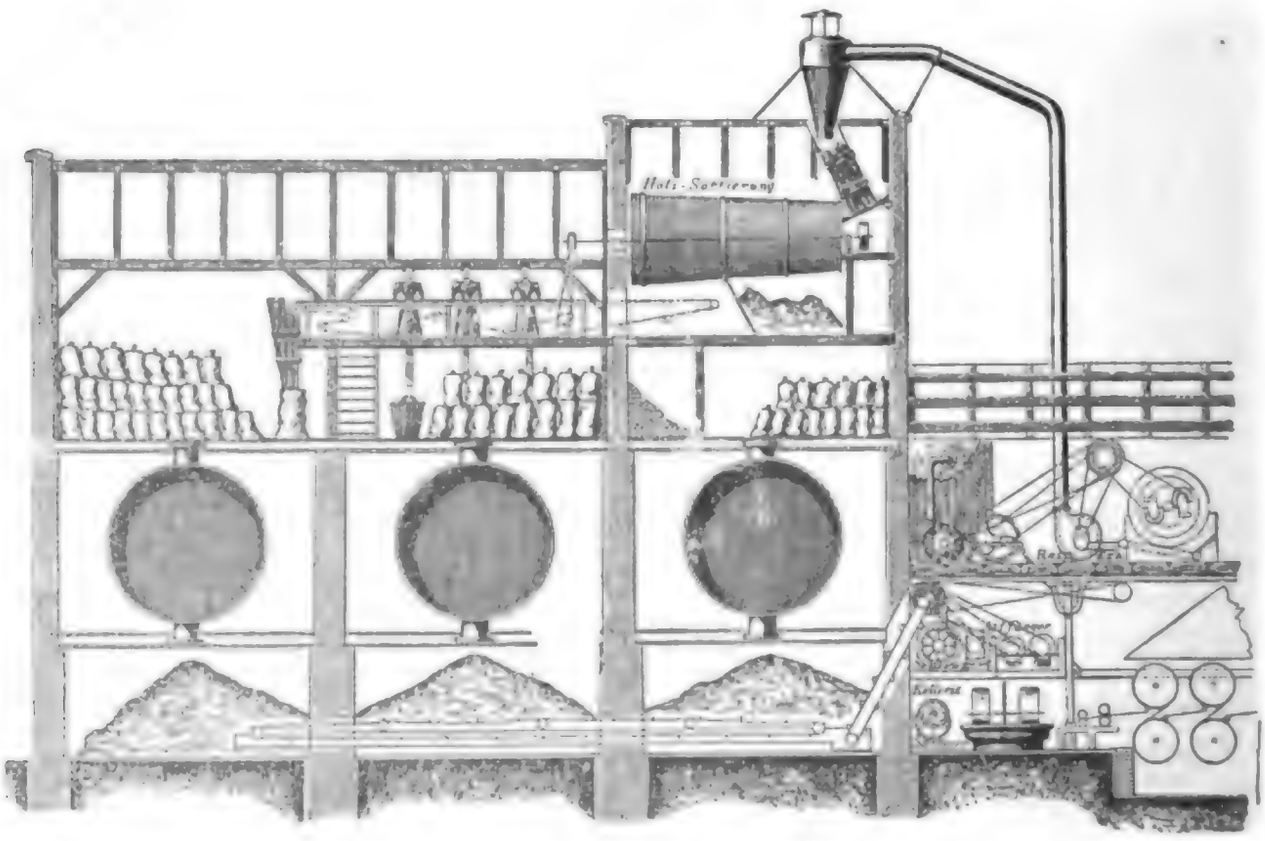


Fig. 62 Holztransport nach R. Dietrich.

Digitized by Google

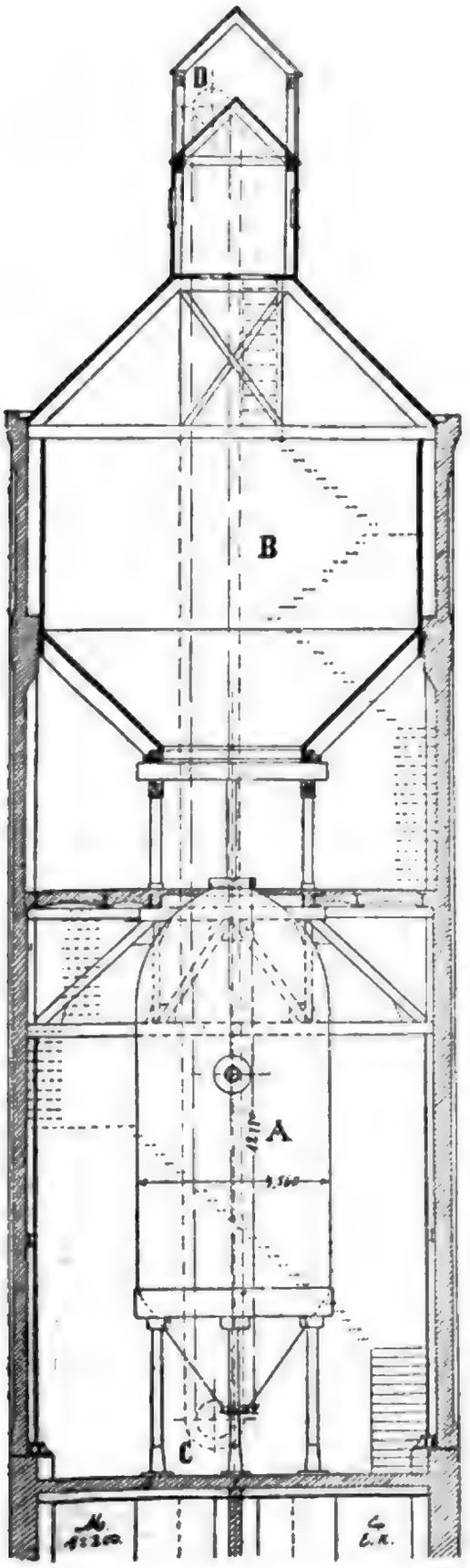


Fig. 63. Spantransport für stehende Kocher.

In dem tieferen Dachaufbau unterhalb D findet der automatische horizontale Transport und die Verteilung der Späne für mehrere nebeneinander gruppirte Vorratskästen (für jeden Kocher ein Kasten) durch Laufgurte oder Förderschnecken statt.

Man erkennt, dass hier der Transport und das Einfüllen der Späne in die Kocher mit denkbar geringsten Hilfskräften möglich ist.

Schliesslich sei hier noch der alten Füll- und Transportart der Holzhackspäne für die liegenden Natronkocher in cylindrischen, auf zwei Rädern auf Schienen fahrbaren, etwa 1 m langen Trommeln aus gelochtem Schmiedeeisenblech gedacht. Die eine Cylindergrundfläche der Trommeln ist durch einen Riegel- (Pasquill-) Verschluss leicht zu öffnen und zu schliessen. Diese fahrbaren Trommeln verlangen zum Transport in der Fabrik ein fahrbares Gestell, in welchem die Trommeln leicht aus der horizontalen in die vertikale Lage gekippt und so aufrecht stehend gefüllt, verschlossen und wieder in die horinzontale Lage zurück gekippt werden können. Darauf werden die Trommeln auf dem Gestellwagen an die Oeffnung des Kochers gefahren und auf einer Längsschiene im Kocher in denselben eingeschoben. Auch diese Spantransportart erfordert viele Arbeitskräfte, verursacht also grosse Lohnkosten.

Digitized by Google

Die Wiedergewinnungsverfahren der zum Kochen der Zellstoffe erforderlichen Chemikalien.

Einleitung.

In der Geschichte der Zellstofffabrikation S. 2—5 war gesagt, dass Seguin 1819 schon die Verwendung von Soda, Pottasche und Kalk zum Aufschliessen des Strohstoffes vorgeschlagen hatte. Um 1830 haben Estler-Wien und Piette-Dinglingen die Aetzkalilauge (aus Pottasche und Kalk bereitet) zum Aufschliessen des Strohes angewendet. 1853 nahmen Charles Watt und Hugh Burgess in England ein Patent zum Aufschliessen des Holzes mit Aetznatronlauge, welche Methode auch M. A. C. Mellier zur Herstellung von Strohstoff sich 1854/5 in Fankreich und England patentiren liess.

Die Aetznatronlauge blieb denn auch bis 1866 für die fabrikmässige Darstellung der Stroh- und Holzzellstoffe die einzige Kochflüssigkeit für Holzzellstoff. Um diese Zeit fand B. C. Tilghman in Amerika, dass auch eine Lösung von doppeltschwefligsaurem Kalk u. desgl. Magnesia zur Holzzellstofffabrikation geeignet sei. Um 1880 erkannte man ferner bei uns, dass das Schwefelnatrium zum Aufschliessen des Strohes und Holzes in Zellstoff geeignet sei. Der Ingenieur C. F. Dahl arbeitete zu Anfang der 80er Jahre sein Verfahren aus, bei welchem die Chemikalienverluste statt bisher mit Soda nunmehr mit rohem schwefelsaurem Natron (Sulfat) gedeckt werden. Die wirksamen Agentien der Kochlaugen sind in diesem Falle Aetznatron und Schwefelnatrium (man vergl. Chemikalien und Lösungen vorn S. 94—110). Endlich hat der Generaldirektor W. Schacht-Coswig 1900 ein neues Verfahren zur Herstellung von Zellstoff ausgebildet, bei welchem durch aufeinander folgendes Kaustiziren und Sulfitiren Alkali-Kochlösungen hergestellt und angewendet werden, welche nur geringe Mengen Aetznatron und Schwefelnatrium und vorwiegend Natriummonosulfit und Natriumthiosulfat enthalten.

In der ersten Periode der Zellstofffabrikation hat man die Lösungsflüssigkeiten, welche zum Kochen benutzt waren, durch Abwaschen vom Zellstoff mit dem Abwasser einfach entfernt.

Bald aber erkannte man, dass es für einen rationellen und rentablen Betrieb sowohl, als auch für die Erhaltung der Reinheit der Flüsse geboten sei, die Ablaugen der Fabrikation derart aufzuarbeiten, dass man den grössten Teil der verwendeten Chemikalien zurückgewann.

Die verschiedenen Wiedergewinnungsmethoden, soweit sie im Gesichtskreis des Verfassers liegen, haben sich in den letzten 20 Jahren, unvollkommen beginnend, bis zu grosser Vollkommenheit ausgebildet.

Welchen grossen Wert die Wiedergewinnung der Chemikalien hat, ersieht man aus der Angabe, dass man früher für Herstellung von 100 kg Strohstoff 30 kg (70/72°) Aetznatron im Werte von etwa 12 Mark brauchte und verloren gehen liess, während heute bei Durchführung der Selbstkaustizirung und Wiedergewinnung pro 100 kg Strohstoff bis herab auf etwa 10 kg Soda und 25 kg Kalk gebraucht werden, was einem Geldwert von etwa 1,40 M. entspricht. Freilich kommen zu diesen Kosten noch die hohen Geldaufwendungen für die Regenerirung der Salze, auf die später eingegangen wird.

Die Wiedergewinnung kann aber ganz abgesehen vom pekuniären Gewinn heute gar nicht mehr entbehrt werden, sobald die Anlage von einer grösseren Leistungsfähigkeit ist, da eine merkliche Verunreinigung der Wasserläufe bei uns gesetzlich verboten ist.

Digitized by Google

Die Ablaugen der Kocher und der Stoffvorwaschung.

Die mit Chemikalien und organischen Stoffen beladenen Ablaugen der Zellstoff-Fabrikation wurden in der ersten Periode der Natronzellstofffabrikation nur soweit, als sie sich flüssig von den Kochern durch Dampfdruck abtreiben liessen, in ein Vorratsreservoir, welches in der Nähe der Oefen, oder auf den letzten Oefenzügen selbst aufgestellt war, abgedrückt. Bald aber fand man, dass der Zellstoff im Kocher nach dem Abdrücken der Lauge noch 30% und mehr der genannten Bestandteile zurückhielt, die man in der späteren Entwickelung der Celluloseindustrie mit warmem Wasser zum grössten Teil in Lösung brachte und ebenfalls in das Vorratsreservoir ablaufen liess oder pumpte. Da sich aber bei diesem Waschen schädlicherweise die Kocher stark abkühlten und die Waschlaugen zu stark verdünnt wurden, so zog man in noch späterer Zeit vor, den nur von der flüssigen Ablauge befreiten Stoff in besondere Gefässe zu entleeren und in diesen eine systematische Vorwaschung vorzunehmen.

Für diese Vorwaschung oder Auslaugung des Kochgutes haben sich verschiedene Einrichtungen bewährt, indem sie den Stoff hinreichend von anhängenden Chemikalien und organischen Stoffen reinigen und die Ablaugen in einer Stärke erhalten lassen, dass sich ihre Mitverarbeitung bei weiterer Regeneration wohl verlohnt.

Verschiedene derartige Einrichtungen beruhen auf dem Diffusionsverfahren,*) d. h. auf dem in der chemischen Industrie seit alters bewährten Prinzip, den mit erwähnten Bestandteilen behafteten Stoff nacheinander erst mit konzentrirter, schwarzer oder dunkler Ablauge, dann mehrmals mit allmählich dünner und dünner werdenden Ablaugen und endlich noch mit reinem warmen Wasser zu behandeln.

*) Diffusion bedeutet hier die allmählige Verdrängung einer Flüssigkeit durch eine andere, welche sich in kommunicirenden Räumen befinden.

Auf diese Weise ist es möglich, eine verhältnismässig konzentrirte Ablauge dem Ofenvorratsgefäss zuzuführen und den Stoff schon ziemlich rein gewaschen in die weiteren Wasch- und Zerfaserungsapparate gelangen zu lassen.

Solche bewährte, hie und da noch im Betriebe befindliche Anlagen seien zunächst beschrieben.

Die Auslagekästen von Shank.

Diese Auslaugeeinrichtungen sind von der Sodafabrikation, „Verfahren Leblanc“ in den 70er Jahren des XIX. Jahrhunderts in die Natronholzzellstofffabrikation übergegangen. Verfasser fand sie 1875 in der Papierstofffabrik Alt-Damm bei Stettin bereits vor und richtete sie in der Weisspapierfabrik zu Aschaffenburg 1876 neu ein. Nach eigener Handzeichnung sei auf folgender Seite eine schematische Skizze solcher Anlage Taf. 64. Fig. I im Längsschnitt, Fig. II im Grundriss gegeben.

Es ist angenommen, ein Kocher habe in 10 gelochten Siebtrommeln (System Lee, siehe später) von je 1,2 m Dm., 1,1 m lang, 12,5 cbm Spanfüllraum, er liefere nach dem Kochen mit Natronlauge 6,5 bis 7 cbm mit konzentrirter Ablauge getränkten Stoff. Es sind dann 8 bis 10 Kästen ganz aus Schmiedeisen-Blech A von 3 m × 3 m Grundfläche mit falschen Blechböden F am besten in zwei Reihen wie Fig. II anzuordnen, von denen jeder bei 0,9 bis 1 m lichter Höhe die Unterbringung je einer Kochung von 6,5 bis 7 cbm bei 0,7 bis 0,75 m Höhenstand des Stoffes gestattet.

Beschreibung. Auf entsprechend konstruirten Schmalspur-Gestellwägen werden die Siebe mit dem Kochstoff auf über den Stoffauslaugekästen A montirten Geleisen S, S_1, S_2 mit den Drehscheiben D_1 und D_2 über die zu füllenden Kästen gefahren, geöffnet und entleert. Jeder Kasten nimmt eine ganze Kochung auf. Nach der Entlaugung und Vorwaschung wird der Stoff in Kipptransportwägen, welche im Mittelgang auf dem tiefliegenden Geleise S_3 stehen, entleert und mittels des Aufzuges Z in einen etwa darüber

Digitized by Google

oder darunter befindlichen Raum befördert, um in Holländern oder dgl. schnell hineingestürzt, zerfasert und weiter gewaschen werden zu können.

Für das Verständnis der Funktion der Einrichtung diene Folgendes:

Wir nehmen an, alle 8 Kästen A_1 bis A_8 seien mit Stoff gefüllt, auf A_8 steht eine konzentrirte schwarze Lauge, A_1 hat soeben eine volle Füllung reinen warmen Waschwassers empfangen. Die sämtlichen übrigen Kästen enthalten von A_7 bis A_2 schwächer und schwächer werdende Ablaugen. Sämtliche Kästen haben ausser den festen Böden in etwa 20 cm Entfernung von diesem einen sog. falschen Boden aus genügend starken, gut unterstützten, fein konisch gelochten oder geschlitzten Eisenblechen. Der Raum zwischen beiden Kastenböden kommunizirt mittels der durch die falschen Böden reichenden Uebertrittrohre mit Verschlusshahn B_1, B_2 etc. und den Rohrleitungen R_4 und R_5 mit dem nächstfolgenden Kasten. Also die Flüssigkeit von A_1 kann bei genügend hohem Stand von unterhalb des falschen Bodens F bei geöffnetem Hahn durch B_1 nach A_2 etc. übertreten. In dem gedachten Zustande der Füllung aller Kästen mit Stoff und Flüssigkeit kommuniziren alle Kästen A_1 bis A_8 mit-

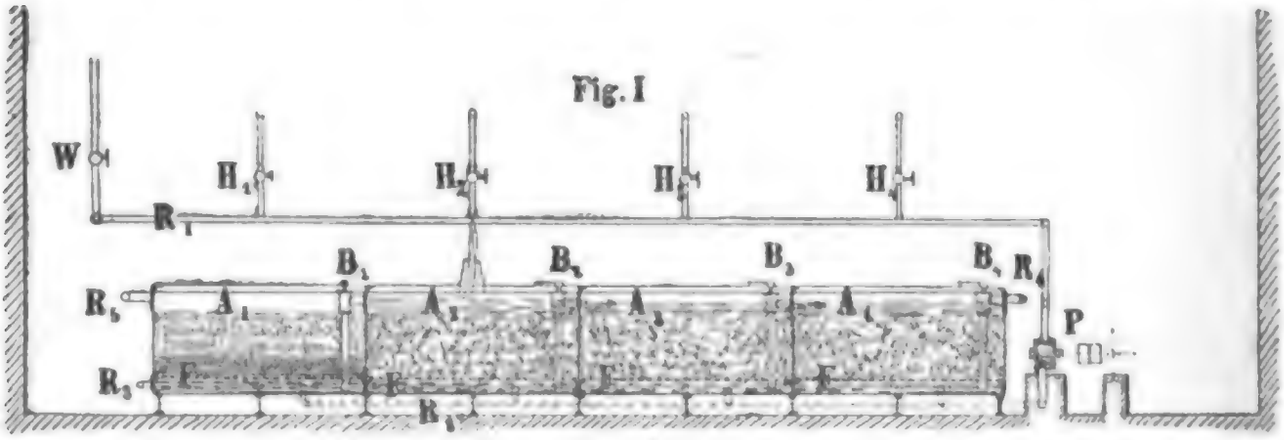


Fig. I

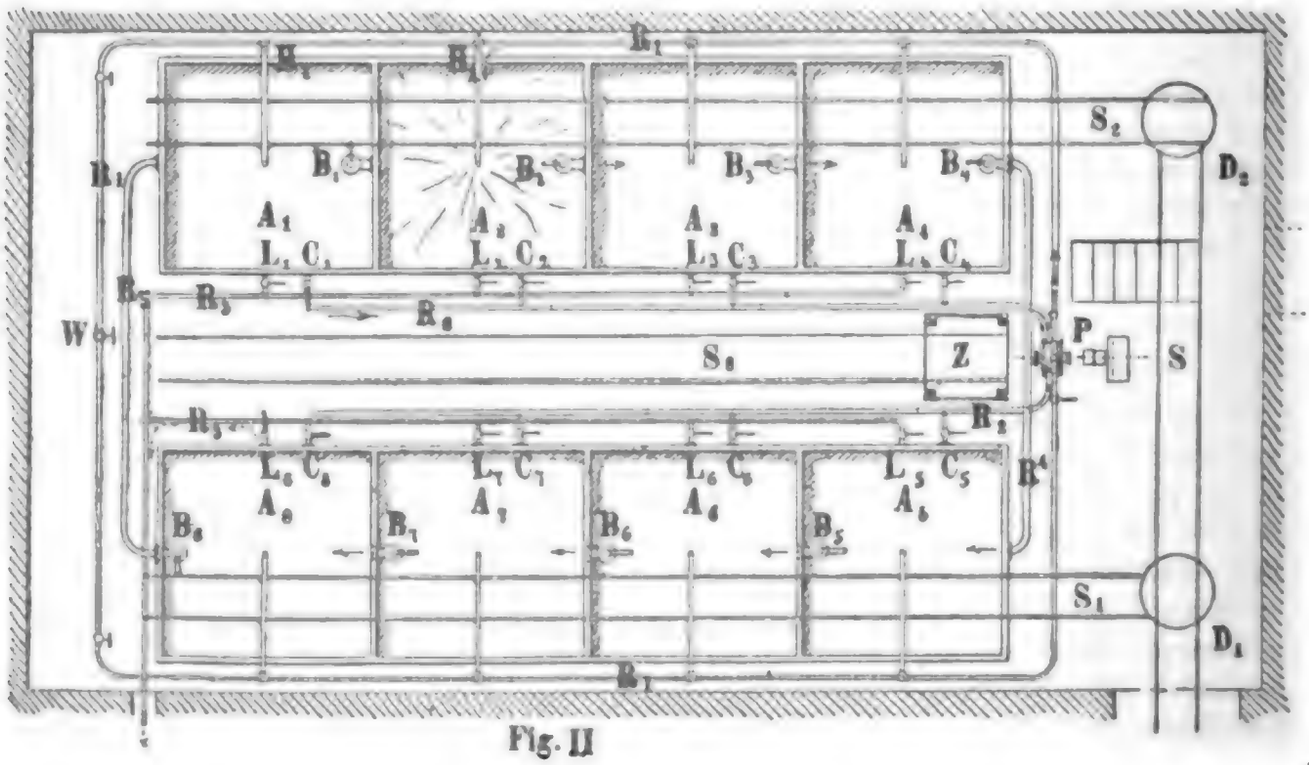


Fig. II

Tafel 64. Shanks Auslaugekästen
Fig. I Längsschnitt, Fig. II Grundriss.

Digitized by Google

einander, nur B_8 war geschlossen, so dass die schwarze Lauge aus A_8 nicht nach A_1 übertreten kann. Die Räume aller Kästen zwischen den Böden haben je zwei Abläufe, nämlich L nach dem Laugevorratsgefäss der Oefen durch die Rohrleitung R_3, und C nach der Pumpe P durch die Rohrleitung R_2. Es wird nun L_8 geöffnet und B_7 geschlossen. Die schwarze Lauge von A_8 fliesst durch L_8 und R_3 wie die punktirt eingezeichneten Pfeile andeuten nach dem Ofengefäss ab. Darauf wird B_7, Fig. II wieder geöffnet, L_8 aber geschlossen, C_1 geöffnet, B_1 geschlossen und die Pumpe P in Gang gesetzt. Das auf A_1 aufgegebene Warmwasser wird aus A_1 als dünne Lauge nach A_2 übergepumpt und dadurch verdrängt es die Lauge von A_2 nach A_3, von A_3 nach A_4 etc., die Lauge von A_7 tritt nach A_8 über. Der von der Flüssigkeit befreite Kasten A_1 wird nach Abstellen der Pumpe und Schliessen von C_1 von seinem vorgewaschenen Stoff schnell befreit und mit neuem schwarzen Stoff wieder gefüllt. Es wird B_8 geöffnet, sodass die schwarze Lauge aus A_8 nach A_1 übertreten kann. Bei geschlossenem B_1 und geöffnetem W (Warmwasserzulauf) und H_8 tritt Warmwasser nach A_2 und die Verdrängung sämtlicher Laugen von einem Kasten zum nachfolgenden vollzieht sich von neuem bis A_1 wieder mit schwarzer Lauge gefüllt ist. Nun wiederholt sich alles, wie das vorher für Kasten A_8 und A_1 Gesagte für Kasten A_1 und A_2. B_8 wird nun geschlossen, L_1 geöffnet, C_1 war schon geschlossen, es wird ferner W und H_2 geschlossen, C_2 und H_3 geöffnet, die Pumpe P in Gang gesetzt etc. etc. und auf diese Weise jeder Kasteninhalt mit je 7 Laugen und einer Warmwasserfüllung behandelt.

Der so vorgewaschene Holzzellstoff enthält von den ihm vorher anhängenden 30% und mehr Chemikalien und gelösten organischen Stoffen nur noch 0,1—0,2 pCt. Die erhaltene schwarze Lauge kommt mit etwa 8—9° B. Stärke in das Ofenvorratsgefäss. Die Sodarückgewinnung ist wesentlich erhöht und die Fabrikationsabwässer sind bedeutend weniger verunreinigt und nur unbedeutend gefärbt.

Bei Strohstoff hat sich das Shank'sche Auslaugesystem jedoch nicht bewährt, da dieser Stoff für die Waschwässer schwerer durchlässig ist, somit die Verdrängungs-, resp. Diffusionsarbeit zu langsam und weniger gründlich von statten geht.

Beim Bau solcher Shank'schen Auslaugekästen hat Verfasser nur Eisen, (nämlich schmiedeiserne Träger und Bleche, Gasrohre und gusseiserne Röhren) angewendet. Besondere Sorgfalt muss auf solide unnachgiebige Konstruktion des falschen Bodens mit stärkeren, dabei fein gelochten oder geschlitzten Schmiedeisenblechbelegen verwendet werden. Die runden oder schlitzähnlichen Löcher sollten nach unten konisch erweitert sein, damit ein Verstopfen derselben vermieden wird. Wählt man weitere Löcher oder Schlitze, so müssen die Bleche mit einem geeigneten, durchlässigen, gewebten Stoff überdeckt werden, damit der Verlust an feinen Fasern möglichst vermieden wird. Es hat mit diesen Gewebebelegen aber stets seine Uebelstände.

In der Holzzellstofffabrik Altdamm ist der Betrieb mit den Taf. 64 S. 186 gezeichneten Auslaugekästen noch erhalten, jedoch ist der Transport des ausgelaugten Stoffes mit Kippwägen und Aufzug seit lange verlassen und der Pumpenbetrieb an deren Stelle getreten.

Zwischen dem festen und dem falschen Boden jedes Kastens ist ein Stutzen eingebaut, welcher nach oben mit der Ebene des letzteren abschliesst und nach unten in eine weite Stoffpumpen-Rohrleitung ausgeht. Als Verschlussstück wird vor dem Eintragen des Stoffes ein Holzstück von der Höhe des Kastens in die Stutzenöffnung gesteckt. Ist der vorn beschriebene Auslauge- resp. Waschprozess beendet, so wird in den Kasten Wasser eingelassen, bis der Stoff im Wasser schwimmt. Nach einigem Umrühren öffnet man die Stutzenmündung (oder das Grundventil) durch Herausziehen des Holzstücks und setzt eine weitere Stoffpumpe in Thätigkeit. Der Kasteninhalt wird auf diese Weise in

Digitized by Google

wenigen Minuten entleert und in den betreffenden Waschholländer übergeführt.

In den deutschen Zellstofffabriken zu Düren, Königstein etc., sowie in den meisten skandinavischen Fabriken, welche nach dem Natronverfahren arbeiten, ist ebenfalls dieses Auslaugeverfahren in offenen Kästen, in der einen oder anderen Weise verbessert, noch im Betriebe, doch ist dasselbe auch in mancherlei Art modifizirt worden.

Um bei dem Umbau der Salacher Holzzellstofffabrik am Platz zu sparen und die Auslaugerei schneller und reinlicher durchführen zu können, hat Verfasser schon zu Anfang der 80er Jahre einen anderen Auslaugeapparat konstruirt und darauf im Deutschen Reich ein Patent genommen.

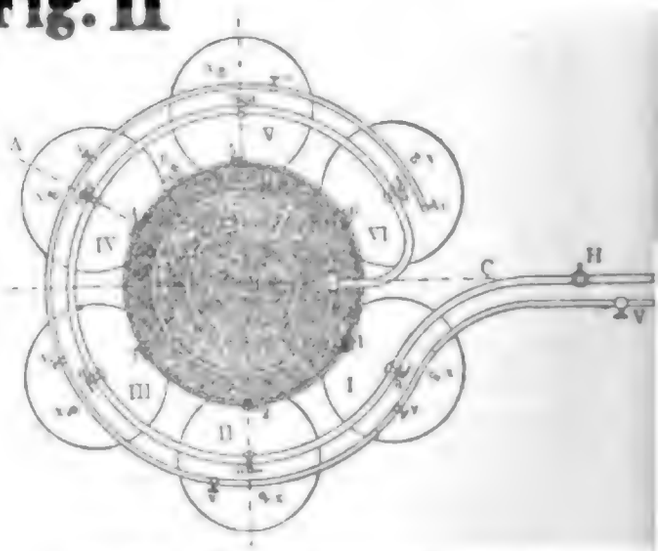
Auslaugeapparat System E. Kirchner s. z. D. R. P. 15645. Ein eine ganze Kocherfüllung aufnehmendes rundes Auslaugegefäss G mit falschem Boden hat 6 Abflüsse 1, 2, 3, 4, 5 und 6, bestehend aus Hähnen und Rohren, welche das schnelle Ablassen der Laugen nach 6 Montejus I, II bis VI gestatten. Jedes dieser Montejus ist mit einem Steigrohr und Hahnen a versehen. Eine Dampfrohrleitung V mit entsprechenden 6 Ventilen (je eins für jedes Montejus) ermöglicht die Speisung der Montejus mit Dampf. Durch die Steigrohre und Hähne a kann der Laugeninhalt jedes einzelnen Montejus in ein Verteilungsrohr S oberhalb des Auslagegefässes G schnell befördert werden. Das konzentrische Verbindungsrohr C kann aber auch durch Oeffnung des Hahnens H zum letzten Waschen dem Brauserohr S warmes Wasser zuführen. Das Auslaugegefäss hat einen Ablasshahnen n unter dem falschen Boden. Mittels desselben wird die erste stark konzentrirte Lauge nach dem Ofenvorratsgefäss abgelassen. Um den Stoff am Aufschwimmen und Verspritzen zu verhindern, wird der eingefüllte Stoff mit grobgelochten Eisenplatten m bedeckt. Die Montejus besitzen noch selbstthätige Lufteinlassungsventile X, die sich nach innen öffnen, sobald Luftleere in demselben eintritt.

Angenommen, wir haben in den Montejus I—VI in I die stärkste und dann immer schwächere und schwächere Lauge, so wird die starke Lauge aus I durch Einlassen von Dampf mittelst V und Oeffnen von a (bei geschlossenem H) durch S in kurzer Zeit auf den Stoff im Auslaugekasten geführt und verteilt. Bei Oeffnen des Ablasshahnens n läuft die starke braune Lauge nach dem Ofenreservoir. Nun wird n geschlossen, a für I geschlossen, a für II geöffnet, Dampf auf II gelassen und der etwas dünnere Laugeninhalt auf den Stoff gehoben und verteilt.

Nun wird Hahn 1 im Boden des Auslaugegefässes G geöffnet und da im

Fig. I

Fig. II



Tafel 65. Kirchner's Auslaugeapparat.
Fig. I Aufriss. Fig. II Grundriss.

Digitized by Google

Montejus I sich noch Dampf befindet, wird die Lauge bei Kondensation des Dampfes sehr schnell in den Montejus abgesaugt. In derselben Weise werden aus allen Montejus nacheinander die dünner und dünner werdenden Waschlaugen auf den Stoff gebracht und dieser schnell und energisch entlaugt. Ist die letzte dünne Lauge von VI nach V auf dem Wege durch den Stoff übergetrieben, so werden die Hähne 5 und 6 geschlossen und durch das Wasserrohr C nach Oeffnung des Hahnens H der Stoff nochmals mit warmem Wasser behandelt. Dieses letzte Waschwasser wird durch Wiederöffnen des Hahnes 6 nach dem Montejus VI abgeführt. Der gewaschene abgetropfte Stoff ist nun zum Herauswerfen fertig; zu dem Behuf lassen sich das Rohrsystem S aufklappen und die Deckbleche m entfernen. Nach dem Entleeren wird G wieder mit braunem Stoff einer weiteren Kochung gefüllt und die Arbeit beginnt von neuem.

Die ganze Arbeit des Entlaugens ist in etwa 2 Stunden ausführbar und erfordert nur einen Arbeiter.

Weitere Vorteile sind die Darbietung einer viel kleineren Fläche auf bedeutend kürzere Zeit für Verschmutzung durch Flugstaub, auch trägt die kurze Zeit der Einwirkung kälterer Laugen dazu bei, dass der entlaugte Stoff heller und leichter bleichbar ist.

Der Kirchner'sche Auslaugeapparat erfährt in der neuesten Auflage der Muspratt'schen chem. Technologie eine günstige Beurteilung.

Diese damals bewährte, 1889 aber wegen Aufgabe der Zellstofffabrikation in Salach wieder ausser Betrieb gekommene Einrichtung könnte auch so modifizirt werden, dass man das Auslaugegefäss unten, die Laugenaufsammelgefässe oben anordnet. Die Laugen müssten dann nach oben gepumpt werden, während sie unter hydraulischem Druck in entsprechenden Rohrleitungen nach unten auf den Stoff fliessen.

Eine weitere Verbesserung würde sein, dass man den Stoff nach dem letzten Abwaschen mit warmem Wasser nochmals mit reinem Wasser verdünnt und mittelst einer entsprechenden Pumpe in die weiteren Arbeitsmaschinen schafft.

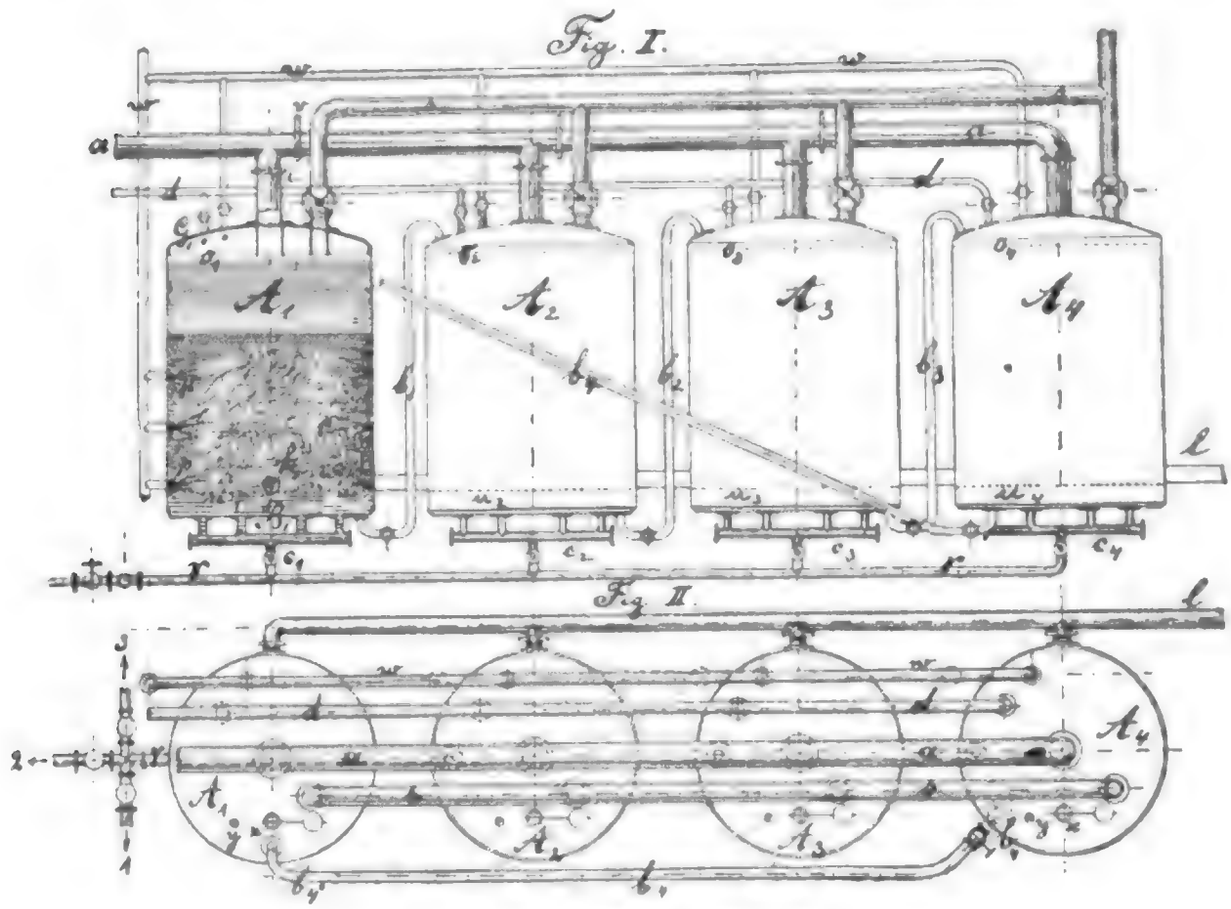
Ingenieur F. Dahl in Danzig, der bekannte Erfinder und Einführer des Sulfatverfahrens, hat die Auslaugung in einer Reihe von (meist 4) geschlossenen cylindrischen Kesseln eingeführt. Die Einrichtung ist unter der Benennung »Dahl's Diffuseur« bekannt und hat sich in verschiedenen Fabriken, z. B. in den Cellulosefabriken Gernsbach und Königstein seit 1887, also in vieljährigem Betriebe, bewährt.

Eine treffendere Bezeichnung dürfte **Ausblase- und Auslauge-Apparat von Dahl** sein.

Auf Tafel 66 S. 190 ist eine Skizze dieser Einrichtung gegeben, Fig. I im Aufriss und teilweisen Schnitt und Fig. II im Grundriss. Die 4 Cylinder A_1, A_2, A_3 A_4 sind in ihrer Grösse so gewählt, dass sie bequem den Inhalt einer Kochung mit Lauge aufnehmen können. Durch die Rohrleitung a und entsprechender Stellung von Schiebern oder Ventilen i und v kann der Inhalt einer fertigen Kochung unter Druck von einigen Atm. Ueberdruck in einen der Cylinder A geblasen werden. Hierbei wird das Holzgewebe in seine einzelnen Zellenelemente zersprengt, der frei werdende Kochdampf geht durch eine andere Abstossrohrleitung s ins Freie, oder kann durch eine Rohrschlange geführt werden, welche in einem Reservoir mit kaltem Wasser montirt ist, so dass die Wärme des Abstossdampfes zum Anwärmen von Fabrikationswasser ausgenützt wird.

Die Cylinder sind unten mit einem flachen Boden B und oben mit einem gewölbten Deckel G verschlossen, ausserdem sind innen die Siebböden u und o als falsche Böden dauerhaft befestigt. Auf dem Boden u mit fein konisch gelochten oder geschlitzten Platten ruht der aus dem Kocher abgestossene Stoff. Die Flüssigkeiten finden durch die Abzugsrohrstutzen c und darunter befindliche Hähne in die Rohrleitung r Abzug. Die Rohrleitung r teilt sich (Fig. II links) in 3 Zweige 1, 2 und 3.

Digitized by Google



Tafel 66. Diffuseur. System Dahl.

Durch entsprechende Ventile oder Hähne können die abfliessenden Flüssigkeiten als starke nach den Oefen oder sonstigen Eindickeinrichtungen, als schwächere Lauge nach den Vorratsreservoirs etwa durch eine Pumpe, oder als dünnes Waschwasser in die Abwasserschleuse der Fabrik geleitet werden. Die Stutzen der oberen Rohrleitung a, sowie die Stutzen der Dampfabzugsleitung s reichen bis unter die mit runden Löchern versehene Platte o. Die Rohrleitung w führt warmes Wasser, die Rohrleitung d dünne Lauge mittels entsprechender Stutzen und Ventile in den Gefässraum oberhalb o, so dass eine gleichmässige Verteilung dieser Waschflüssigkeiten über den ganzen kreisförmigen Querschnitt der Gefässe möglich wird. Beide Leitungen w und d müssen von höher stehenden Gefässen gespeist werden, sodass bei Oeffnung der Ventile in den Uebersteigrohren b_1, b_2, b_3 und b_4 das Fortdrücken der Flüssigkeiten von einem Gefäss zum anderen bewirkt werden kann.

Es können nun ganz nach der Betriebsart mit Shank-Kästen Warmwasser und Waschlaugen durch den Stoff aller 4 Gefässe gedrückt und dadurch der Stoff allmählig gereinigt, die Laugen aber konzentrirt werden; oder, man entlaugt in weniger systematischer Weise den Stoff, wenn es eben der Betrieb verlangt.

Eine Behandlungsart wird wie folgt beschrieben:

Ein Kocherinhalt wird unter Druck z. B. nach A_1 abgeblasen und dadurch aufgeschlagen, resp. der Stoff wird zerprengt. Die starke Kocherablauge fliesst durch c und r nach dem Ofenreservoir ab. Darauf lässt man durch das Rohr d Dünnlauge, welche von früheren Waschungen in einem oberen Reservoir gesammelt ist, auf den Stoff treten und verdrängt damit die dem Stoff in A_1 anhängende starke Ablauge ebenfalls durch c und r nach den Oefen. Wird diese Ablauge durch Spindelung als zu schwach befunden, so schliesst man den Abflusshahn bei c und öffnet

Digitized by Google

den Hahn im Uebertrittrohr b_1 nach A_2, d. h. man benutzt die schwache Ablauge von A_1 als Waschlauge des aus einer weiteren Kochung eingeblasenen Stoffes in A_2. A_1 wird schliesslich durch Einlassen von Warmwasser aus w reingewaschen, man schliesst den Hahn b_1 öffnet wieder den Hahn unter c und den Abfluss nach der Fabrikabwasserschleuse; wird das Wasser klar, so schliesst man den Zufluss von Warmwasser aus w und lässt A_1 noch vollends leer laufen. Ebenso verfährt man hernach mit A_2, A_3 und A_4 nacheinander. Ist der Stoff in den Cylindern rein gewaschen, so wird der Hahn in c geschlossen. Der Stoff wird dann unter geschickter Handhabung von 3 bis 4 im Innern derselben angebrachten Spritzrohren p durch unten befindliche Oeffnungen k mittels anschliessender Ventile oder Schieber in die Stoffrohrleitung l ausgeschwemmt und in Stoffvorratskästen, Bleichholländer od. dgl. abgeleitet.

Jeder Cylinder hat zur Beobachtung des inneren Druckes ein Manometer, zur Vermeidung übermässigen Druckes ein Sicherheitsventil.

Die Vorteile dieses Dahl'schen Ausblase- und Auslauge-Apparates sind einleuchtend. Eine Verstaubung und Verschmutzung des Stoffes durch der Luft dargebotene grosse Flächen ist ganz ausgeschlossen, da die Entleerung der Kocher durch eine geschlossene Rohrleitung und die ganze Entlaugungsarbeit in geschlossenen Gefässen vor sich geht. Der Stoff schlägt sich beim Ausblasen gut auf. Der aus dem Kochergut sich entwickelnde Dampf kann kondensirt und die dabei frei werdende Wärme durch Erwärmen von Waschwasser nutzbar gemacht werden. Bei der hohen Stoffschicht und der guten Zerfaserung ist die Auslaugung eine gründlichere als in den flachen offenen Shank'schen Kästen.

Ein in der Natronzellstofffabrikation sehr bekannter Fachmann schreibt noch:

»Die viereckige Auslaugekastenform ist für das stehende Kochersystem meist verlassen, man wählt jetzt runde geschlossene Bottiche, in welche der Stoff mit der Lauge direkt vom Kocher abgeblasen wird; hierdurch wird gleichzeitig ein Aufschlagen des Stoffes bewirkt und der so zerfaserte Stoff ist schneller und besser auslaugbar. Drei bis vier solcher Ausblasecylinder von 20 cbm Inhalt, welche nach Art der Shank-Kasten (wie vorstehend) mit einander verbunden sind, genügen um eine tägliche Produktion von 15—20 t Zellstoff auszulaugen.

Der aus dem Auslaugecylinder kommende Stoff kann sofort über die Entwässerungsmaschine geführt werden. Der Waschholländer ist also gänzlich entbehrlich«.

Wie schon die Shank'schen Kästen, so sind auch die weiteren vorstehend beschriebenen Auslaugeverfahren in dieser Anordnung und Handhabung für Strohstoff ungeeignet.

Der Lespermont-Wascher.

Dieser mit grossem Scharfsinn konstruirte Auslaugeapparat hat sich für Entlaugen des Strohstoffes vorzüglich bewährt. Er wurde auf der Wiener Ausstellung 1873, also vor beinahe 30 Jahren bekannt und ist heute noch in einigen Strohstofffabriken im Betriebe. Dieser Apparat hat den Vorzug des kontinuirlichen Arbeitens im Gegenstromprinzip, wobei kein Stoffteil sich der Einwirkung der braunen und allmählich reiner und reiner werdenden Waschwässer entziehen kann. Der Apparat erfordert zum Antriebe wenig Kraft, ist sehr übersichtlich und arbeitet sozusagen selbstthätig. Er hat aber auch Nachteile, indem er auch viel Platz erfordert, eine grosse Oberfläche für Staub-Verschmutzung bietet, teuer in seiner Anschaffung ist und laufende Kosten für Siebe und Instandhaltung verursacht. Immerhin wird er in den Strohstofffabriken, wo er einmal angelegt ist, hochgeschätzt und mit Vorteil weiter betrieben.

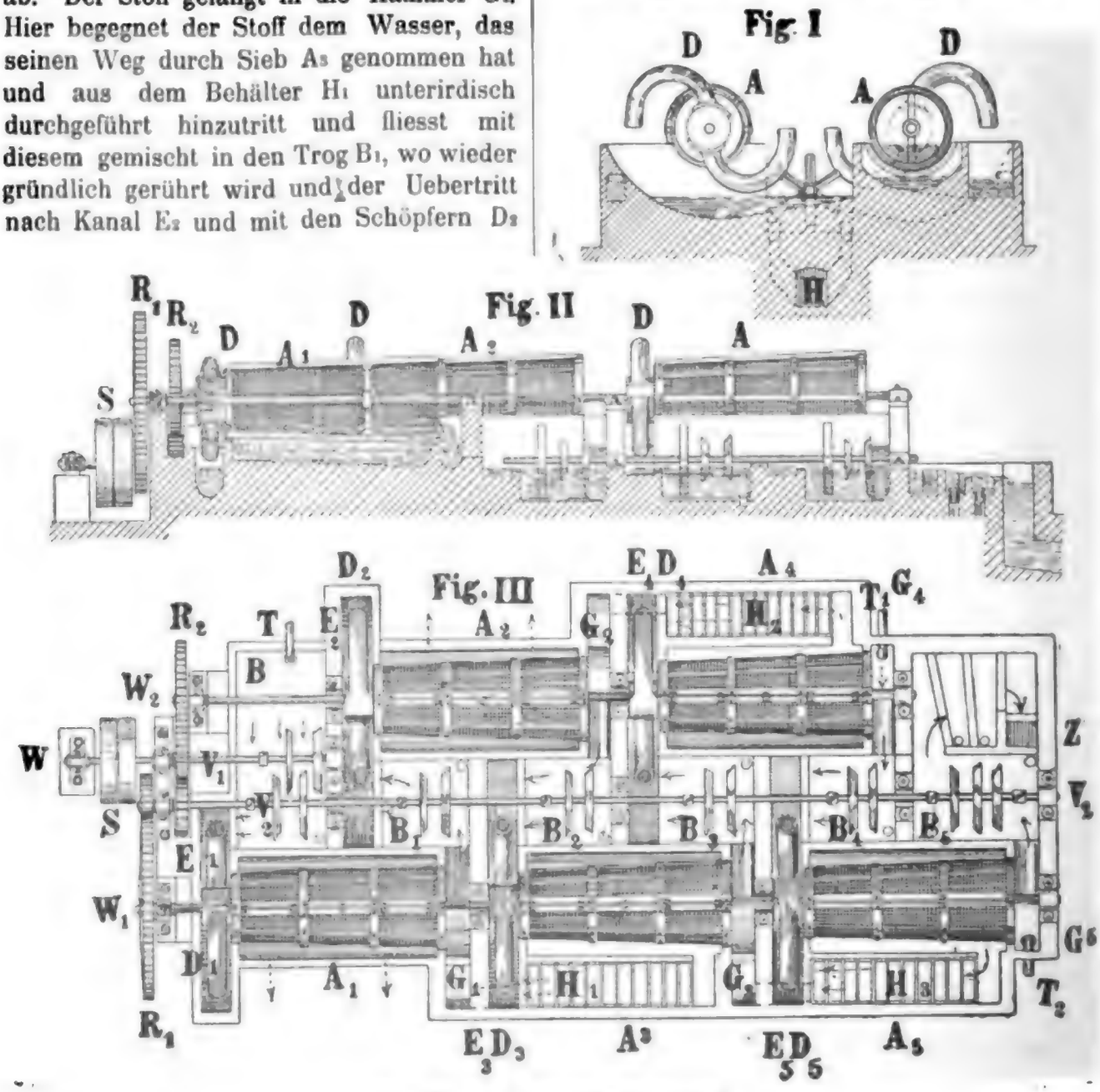
Auf Tafel 67 Fig. I Querschnitt, Fig. II Längschnitt, ist derselbe nur für 5 Waschtrommeln gezeichnet, gewöhnlich sind aber deren 11 vorhanden, welche wie im Grundriss Fig. III in zwei Reihen ihren Längsachsen nach auf zwei Antriebwellen W_1 und W_2 angeordnet sind; sie werden durch

Digitized by Google

die Hauptwelle W mittels Riemenscheiben S durch Vorlegewellen V_1, V_2 und Räderpaaren R_1 und R_2 angetrieben.

Der Stoff aus den Kochern wird in einem Gefäss mit Rührwerk breiartig verdünnt und gelangt durch das Rohr T in den Vorbehälter B, wo er von Schraubenflügeln auf den Wellen V_1 und V_2 gründlich durchrührt wird und nach der muldenähnlichen Kammer E_1 und mittelst Schöpfrohr D_1 in die Siebtrommel A_1 gelangt. Hier scheidet sich schwarze Lauge ab und fliesst aus der die Trommel umgebenden Mulde (punktirte Pfeile) nach dem Ofenbehälter ab. Der Stoff gelangt in die Kammer G_1. Hier begegnet der Stoff dem Wasser, das seinen Weg durch Sieb A_3 genommen hat und aus dem Behälter H_1 unterirdisch durchgeführt hinzutritt und fliesst mit diesem gemischt in den Trog B_1, wo wieder gründlich gerührt wird und der Uebertritt nach Kanal E_2 und mit den Schöpfern D_2 nach der Waschtrommel A_2 erfolgt. Die Trommel A_2 scheidet wieder den Stoff von der Flüssigkeit.

Der Stoff fliesst nach Kammer G_2, vermischt sich mit dem von A_4 über Sandfang H_2 unterirdisch durchtretenden Waschwasser und fliesst nach Stoffrinne E_3, während die Lauge von A_2 ebenfalls nach dem Ofen abfliesst. Den weiteren Verlauf der Auswaschung erkennt man aus den eingezeichneten Pfeilen, wo das reine Wasser, von T_1 kommend, resp. die Waschlaugen und schliesslich konzentrirten braunen Laugen durch punktirte Pfeile, der Stofflauf durch ausgezogene Pfeile angedeutet sind. Verfolgen wir im



Taf. 67. Lespermont-Waschapparat.

Digitized by Google

Grundriss Fig. III den Lauf des frischen Wassers und der Laugen.

Bei T_1 tritt das frische Wasser in G_4 ein und verfolgt, sich allmählich anreichernd, den Weg B_4, E_5, D_5, A_5, H_2, G_2, B_2, E_4, D_4, A_4, H_2, G_2, B_2, E_3, D_3, A_3, H_1, G_1, B_1, E_2, D_2, A_2, und fliesst aus A_2 nach den Oefen ab; die erste mit dem Stoff aus T durch B, E_1 D_1 A_1 gegangene dunkle Lauge fliesst ebenfalls aus dem Trog von A_1 nach den Oefen ab. Der Stoff macht den entgegengesetzten Weg: T, B, E_1, D_1, A_1, G_1, B_1, E_2, D_2, A_2, G_2, B_2, E_3, D_3, A_3, G_3, B_3, E_4, D_4, A_4, G_4, B_4, E_5, D_5, A_5, mit reinem Wasser von T_2 aus verdünnt durch B_5 nach Ablauf Z und den Einrichtungen zur weiteren Behandlung. Die ganze Einrichtung ist bei 11 Waschtrommeln genau so konstruirt, nur dass man sich 6 Trommeln unten, 5 Trommeln oben zu denken hat. Alle Behälter sind in Cementmauerwerk ausgeführt, mit Cement verputzt und mit Reinigungsöffnungen und Ausspülkanälen mit Hauptablauf H Fig. I versehen.

Die allmähliche Befreiung des Stoffes von Chemikalien und organischen Stoffen erkennt man aus folgenden Angaben*:

Trommel Nro.	1 kg trockener und verbrannter Stoff ergiebt g Na_2CO_3	1 l Waschwasser enthält g Na_2CO_3
1	390	40,1
2	298	29,0
3	200	19,4
4	140	14,8
5	105	8,0
6	85	6,3
7	60	3,8
8	32	2,2
9	18,1	0,84
10	8,2	0,64
11	2,6	0,05

Nimmt man an, dass bei Gewinnung von 100 kg Strohstoff aus 250 kg Stroh 30 kg Aetznatron von (70/72% Na_2O engl.) aufgewendet werden, so entspricht dies 51,5 kg kohlensaures Natron. Es sind damit 515 g Na_2CO_3 (rein gedacht) pro 1 kg Stoff aufgewendet. Im Stoff bleiben nur 2,6 g nach der Waschung, d. h. etwa $^1/_{200}$ oder 0,5 % des aufgewendeten.

Der Lespermont-Waschapparat leistet nach diesen Mitteilungen, die zuerst in Armengauds Publication industrielle, v. 21, p. 279 über ein Etablissement in Thar bei Granville (Frankreich) veröffentlicht wurden, ganz Vorzügliches bezüglich Reinwaschens des Strohstoffes. Freilich rollt sich der Strohstoff in den Trommeln zusammen, aber er rollt sich auch in den Waschholländern leicht wieder auf. (Esparto bildet ebenfalls Gries in den Lespermont'schen Waschern, dieser rollt sich aber nicht so leicht wieder auf.)

Die gewonnene schwarze Lauge wiegt bei schwacher Beanspruchung des Apparates etwa 8—9° B und eignet sich gut zum Regeneriren.

Herr Direktor Schacht-Coswig sagt auf Anfrage:

»Der Lespermontapparat mit 11 Trommeln arbeitet in jeder Beziehung ausserordentlich sparsam. Dieser Wascher hat die geringsten Stoffverluste; er ermöglicht, mit ganz geringen Wassermengen sehr grosse Stoffmengen ganz rein auszuwaschen, er nimmt dabei gleichzeitig ein Aufschlagen der Zellstoffbündel und eine nasse Reinigung des Zellstoffes von schweren Verunreinigungen vor. Mit einem solchen Lespermont-Apparat lassen sich maximal bis 5000 kg Stoff in 24 Stunden entlaugen und rein waschen, allerdings schafft derselbe bei solcher Beanspruchung schwache Ablaugen.

Nachteilig ist der grosse Platzbedarf und die starke Einwirkung der Luft auf den gekochten, im Entlaugen und Waschen begriffenen Stoff«.

Das Auswaschen des Stoffes in Kästen unter den Kochapparaten. Vielfach, besonders in der Strohstofffabrikation, handhabt man auch die Vorwaschung des gekochten Stoffes derart, dass man nach Abstossen eines Teiles der Laugen den die übrige Lauge noch zum grossen Teil enthaltenden Stoff in grosse Reservoire

* Polyt. Journal Jg. 1876 S. 26.

Digitized by Google

direkt unter jedem Kocher entleert und mit warmem Wasser übergiesst. Die konzentrirte Lauge drängt sich nach unten. Lässt man immer Wasser nach, so fliesst dasselbe schliesslich über und spült das durch neues Füllen des Kochers etwa herabgefallene Stroh, welches oben schwimmt, hinweg. Diese Reservoire sind mit falschen Böden ausgestattet. Letztere werden aus starken Eisenrahmen, welche mit sehr fest gewebtem, dichtem Siebtuch bespannt sind, in der Weise gebildet, wie es mit Filtrirsteinen für unsere Stoffkästen geschieht. Die durch die Siebe tretende Ablauge wird durch eine Pumpe abgesaugt und in ein grosses Vorrats-Reservoir geschafft, um in einer sogenannten Verdampfstation wieder eingedickt zu werden.

Man kann die erwähnten Reservoire auch mit Böden folgender Konstruktion ausstatten. Man legt einen mit grobem, starkem, gelochtem Blech bespannten Rahmen über die ganze Fläche der Böden und auf diese Sicker- oder Filtrirplatten bekannter Art.

Die auf diese Weise gewonnenen Ablaugen haben eine Stärke von 4—5° B (bei 15° C gemessen) und mehr.

Das Ausblasen des Stoffes mit der Ablauge in Nebenbehälter und das Auswaschen des Stoffes in letzteren.

Sehr reinlich und daher empfehlenswert ist das Ausblasen des ganzen Kocherinhaltes aus den Kochern nach geschlossenen Nebenbehältern mittelst Dampfdruck.

Diese Nebenbehälter haben ein weites offenes Abblaserohr zum Dach hinaus oder auch wohl ein weites Rohr nach einem Kondensator, so dass der frei werdende Dampf aus dem geschlossenen Behälter schnell abströmen kann.

Es wird warmes Waschwasser in diese Behälter gelassen und die verdünnte Lauge abgepumpt, was wieder das Vorhandensein eines Siebbodens (wie oben) voraussetzt.

Nach Absaugen der Lauge von durchschnittlich etwa 4–5° B wird nochmals Wasser eingelassen, und der Stoffinhalt durch eine Stoffpumpe in die weiteren Wasch- und Reinigungsapparate befördert.

Schacht äussert sich hierüber wie folgt:

»Die Kocherentleerung, das Entlaugen und Waschen des Kocher-Stoffes soll möglichst unter Luftabschluss ohne grosse Wärmeverluste und mit heissen Flüssigkeiten erfolgen. Nur diese Arbeit erbringt höchste Stoffgüte, wenigste Stoffverluste und geringste Betriebs- und Fabrikationskosten. Die Entleerung des Kochers geschieht daher am besten durch Ausblasen des Stoffes aus den Kochern, wozu etwa ¼—½ Atm. Dampfüberdruck ausreicht. Die Ausblaserohrleitung bringt den Stoff in völlig geschlossene Behälter (Ausblasegefässe, Diffuseure), und hier lagert sich der eingeblasene Stoff gut verteilt nach unten auf einem Siebboden ab. Die grobe, lange Holzcellulose kann von oben in den Diffuseur eingeblasen werden (man vergl. S. 190 Dahl-Diffuseur), der feine kurze Strohzellstoff aus Drehkochern dagegen ist in solchen Apparaten nur mit Erfolg zu entlaugen und zu waschen, wenn der Stoff nicht zu dicht, sondern locker liegt. Das ist besser durch ein Einblasen von unten in den Diffuseur zu erreichen. Die Arbeit im Diffuseur erfolgt ohne Luftzutritt, ohne sonderliche Betriebsmittel, ohne Faserbeeinflussung und ohne Zerstörung der groben Schmutzteile; auch ist dieselbe so gut wie mit keinen Faserverlusten verknüpft. Demzufolge gilt dieses Entlaugen und Waschen als am zweckmässigsten und am vorteilhaftesten. Ausser den entsprechenden Siebboden hat der Diffuseur noch nachstehende Armirung: obere Wasser- bezw. Dünnlaugenverteilung, Ablassventile (Spritzstrahlventile Dietrich), Einsteigethüre und Entlüftungsanlage (Dunstrohr).

Nach dem Ueberlassen des Stoffes lässt man von oben ständig heisse Dünnlauge bezw. heisses Wasser, gleichmässig verspritzt, auf den Stoff laufen, die Flüssigkeit diffundirt, sättigt sich mit den vom gekochten Stoff gelösten Produkten und marschirt schliesslich als Ablauge durch den Siebboden und wird unterhalb des-

Digitized by Google

selben mittels Pumpe abgezogen und zur Verdampfstation gefördert.

Solche Stoffwäsche kann durch hydraulischen Ueberdruck ganz ohne Luftzutritt geschehen und beschleunigt werden; sie sichert, wie schon hervorgehoben qualitativ und quantitav die beste Fabrikationsarbeit.

Dimensionirt man die Diffuseure mit grosser Grundfläche, so kann das Entlaugen bei geringen Stoffhöhen vorteilhaftest mit heissen, dünnen Ablaugen beginnen und mit warmem Frischwasser endigen.

Kleine Grundflächen und grosse Stoffhöhen lassen dagegen fast immer nur erfolgreiches Entlaugen und Waschen mit heissem Frischwasser zu. Beide Arbeiten haben gegeneinandergehalten Licht- und Schattenseiten; ich ziehe die sogenannte Diffusion mit kleiner Grundfläche und grosser Stoffhöhe vor. Von den Diffuseuren geht man zweckmässigst mit dem Stoff auf die nassen Reinigungsanlagen über.

Das hier beschriebene Ausblasen des Kocherinhaltes mit nur ¼—½ Atm. Ü geht zwar unter bestimmten Bedingungen und aus kleinen Kochern anstandslos. Oft wird man aber gezwungen sein, höheren Druck anzuwenden, wenn man mit Vorteil ausblasen und nicht die Hauptmenge des Stoffes im Kocher behalten will. Man wird stets suchen müssen, das Ausblaseventil am unteren Mannlochdeckel oder am tiefsten Punkt eines unteren Conus anzubringen. Grosse Kocher und solche mit grösserem kreisförmigem, horizontalem Siebboden verlangen wenigstens 1,2 bis 2,5 Atm. Ueberdruck. Will man den Stoff von der Ausblasestelle nach einem höher gelegenen Gefäss drücken, so braucht man noch mehr.

Das Ausblasen des im Kocher reingewaschenen Stoffes mittels Pressluft. Auch Pressluft hat man zum Ausblasen des im Kocher reingewaschenen, mit Wasser verdünnten Stoffes in offene Behälter benutzt. Man vermeidet hierbei jede Geruchsbelästigung der Nachbarschaft, welche beim Ausblasen mit Dampf nicht zu umgehen ist, falls die Ableitung der Abblasegase nicht in einen Kondensator geschehen kann. Ausserdem ist der Stoff, da er bei dem Ausdrücken mit Pressluft nicht im geringsten zertrümmert wird, auch immer reiner als ein mit Dampfdruck (besonders wenn dieser höher sein muss) in geschlossene Gefässe übergedrückter Stoff.

In den Fällen, wo man so dünne (4 bis 5° Bé) Ablaugen, wie in den letzten Fällen erhält, ist die Eindickung desselben bis auf 30—40° Bé in besonderen Verdampfstationen angezeigt.

Da diese letztgenannten Apparate aber anfänglich zur Chemikalienrückgewinnung nicht eingeführt waren, so seien sie erst weiter unten beschrieben.

Letzte Eindickung und Calcinirung stärkerer Ablaugen (altes Verfahren).

Vorbildlich für die ersten Natronzellstofffabriken, welche die Regeneration der Ablaugen einführten, waren die Calciniröfen der Sodafabrikation, System Leblanc.

Es würde zu weit führen, auf diese Konstruktionen näher einzugehen, es genügt, auf die ausführlichen Beschreibungen dergl. Oefen, wie sie von Porion, Fyol etc. eingeführt waren, in den älteren Technologien der chem. Industrie z. B. Mussprat etc. hinzuweisen. Es waren Flammöfen mit von unten und von oben geheizten Pfannen, in welchen die Laugen bei Einhalten des Gegenstromprinzipes eingedickt und schliesslich die Salzaschen calcinirt wurden.

An dieser Stelle sei nur auf einige in den Zellstofffabriken früher und teilweise noch jetzt benutzten Oefen eingegangen.

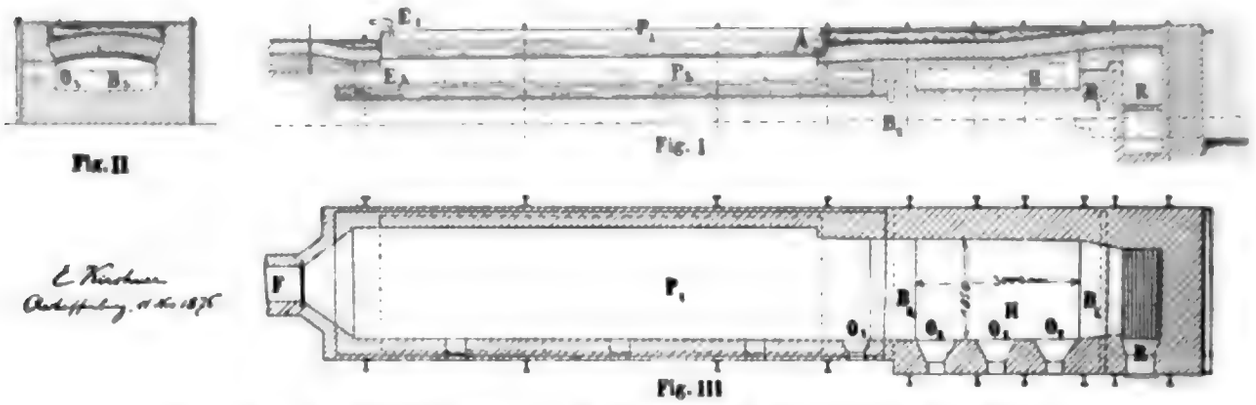
Alter Laugenverdampfungs- und Sodacalcinirofen.

Tafel 68. Fig. I Längsschnitt, II Querschnitt und III Grundriss ist ein Ofen dargestellt, in welchem mittelst Steinkohlenfeuerung auf Rost R die schwarze Lauge in einer oberen und einer unteren Pfanne P_1 und P_2 eingedickt und auf dem Herde H in schwarze bis graue krümelige Asche umgewandelt wurde. Die schwarze Lauge

Digitized by Google

aus den Kochern und Shank-Kästen wurde zu dem Behuf in einem Vorratsgefäss gesammelt und kam mit 9—10° Bé in die Pfanne P_1, verdickte sich hier durch die Wärme der Feuergase auf 11—12° Bé, wurde von P_1 periodisch nach der unteren Pfanne P_2 abgelassen, erlangte durch die Wärme der darüber hinwegstreichenden Feuergase eine Stärke von 14—18° Bé und wurde nun von hier aus periodisch von einem Arbeiter mit einem grossen schmiedeeisernen Wurflöffel über die Feuerbrücke B nach dem Calcinirherd H hinübergefüllt. Bei öfterem Umrühren auf diesem Herde dickte die Lauge zur Pechdicke ein, dann kam sie ins Brennen und calcinirte endlich unter fortwährendem Umstechen, Aufbrechen, Wenden und Rühren der Masse zu hellrot- bis gelbrotglühender Asche. Die aus dem Ofen gezogene Asche wurde auf Haufen gebracht und glühte in sich zu grauer, teilweise auch weisser Soda nach.

Im Grundriss Fig. III Taf. 68 ist O_1 die Arbeitsöffnung im unteren Pfannenraum,



Tafel 68. Sodacalcinirofen. I Längschnitt, II Querschnitt, III Grundriss.

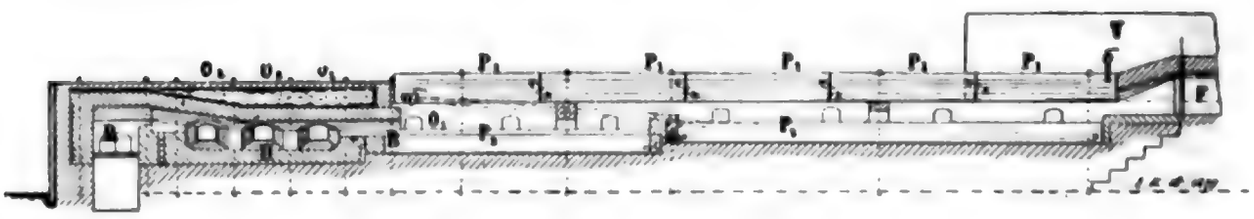


Fig. 69. Sodacalcinirofen 1877.

von welchem aus der Arbeiter die Ueberschöpfarbeit der Lauge von Zeit zu Zeit besorgt. O_2 in der Herdwand sind die durch Schiebethüren verschliessbaren Arbeitsöffnungen zum Bearbeiten des Peches und schliesslichen Calciniren der Soda. Bei E_1 wird die Lauge in die Oberpfanne P_1, und von A nach Bedarf in die Unterpfanne P_2 am hinteren Ende bei E_2 eingelassen. F ist der Fuchs für Abströmen der Rauchgase in den Schornstein.

Verfasser baute im Jahre 1877 diese Oefen mit etwas vergrössertem und verbessertem Pfannensystem. Das Vorratsbassin einer grösseren Natronholzzellstoffabrik Fig. 68 V enthielt 60 cbm Lauge. Aus demselben wurden die 5 Oberpfannen P_1 der Oefen durch geeignete Uebertrittsrohre periodisch gespeist. Die Lauge bewegte sich von hinten beim Fuchs F nach vorn. Von der dem Herde H am nächsten liegenden oberen Pfanne P_1 wurde periodisch die von $8\frac{1}{2}$—$9\frac{1}{2}$° B, allmählig auf 10–11° B eingedickte Lauge nach dem Fuchsende der Pfanne P_2 heruntergelassen, verdickte sich auf 12—15° B, wurde ferner periodisch in die Pfanne P_3 heruntergelassen und erreichte 17—22° B., in welcher Stärke das Ueberschöpfen wie vorher beschrieben nach dem Calcinirherd stattfand.

Digitized by Google

Das Verbrennen der organischen Bestandteile und das Calciniren der Soda fand wie beim vorigen Ofen beschrieben statt. Die erhaltene Asche enthielt 72—84 % Natronsalze (auf kohlensaures Natron = Na_2CO_3 berechnet). Auf 104,1 t schwarzer Soda (durchschnittlich 80% Na_2CO_3) = 93,5 t Soda (89% Na_2CO_3 umgerechnet) brauchte man 119 t schlesische Steinkohle (Königsgrube).

1 t (89%) Soda erforderte 1,273 t Kohle à 22 M. = 28 M., 1 t Stoff forderte 1,3 kg (89%) Soda, also Kosten der Sodawiedergewinnung 36,40 M. Dazu kamen à t Soda Lohn 5 M., Ofenreparatur und Abschreibung 3 M, Werkzeug 80 Pfg., also pro 1 t Soda. 8,80 M. für letzte Kosten, also auf 1 t Stoff hierfür 11,45 M. Somit für 1 t Stoff an Wiedergewinnungskosten 47 M. 85 Pfg. ∞ 48 M. oder à 100 kg Stoff 5 M. 80 Pfg. Sodawiedergewinnungskosten.

Mehrfache Feststellungen ergaben, dass die Laugen von durchschnittlich 9° B Stärke etwa 72 g Asche ergaben*, es enthielten demnach etwa 14 cbm schwarzer Lauge 1 t Asche; für 1 t schwarze Asche wurden 1,14 t bester schles. Kohle verbrannt, also verdampfte 1 t Kohle etwa 12 t Wasser aus den Laugen; das wäre ein recht hoher Effekt, wenn man nicht den Brennwert der Holzbestandteile in den schwarzen Laugen zu berücksichtigen hätte. Thut man dies, so kommt man auf einen geringen Effekt dieser Oefen.

Vorstehende Leistung bezieht sich auf Natron-Holzzellstofffabrikation. Bei der Natron-Strohstofffabrikation fällt die Lauge viel dünner aus*, die Aschen enthalten auch geringere Mengen von Natronsalzen, so dass sich die Sodawiedergewinnungskosten höher stellen.

Man ist noch verschiedentlich in den späteren Jahren fortdauernd bemüht gewesen, die Wärme der Ofenabgase nach Möglichkeit für Eindicken der Laugen auszunützen. Sinclair und Mc.Nicol in England gehörten wohl zu den ersten, welche die dünnen Waschlaugen der Natronzellstofffabriken in Wasserröhren-Kesseln eindickten. Der aus den Dünnlaugen gewonnene Dampf wurde zu Heiz-, Koch- und Betriebszwecken verwendet, und die allmählich dicker und dicker werdenden Laugen wurden von Zeit zu Zeit nach dem Ofenreservoir abgedrückt und durch dünne Waschlaugen ersetzt. Andere Fabrikanten verwendeten zu gleichem Zwecke alte liegende Kochkessel. Fig. 70 zeigt eine Ofenanordnung dieser Art. Die dünne Lauge wird mit einer Pumpe durch einen sie vorwärmenden Ekonomiser E (nahe dem Fuchs F) nach einem Cylinderkessel K_1

* Man vergleiche die Tabelle VII dieses Kapitels S. 92.

* Man vergleiche vorn S. 91 rechte Spalte Mitte

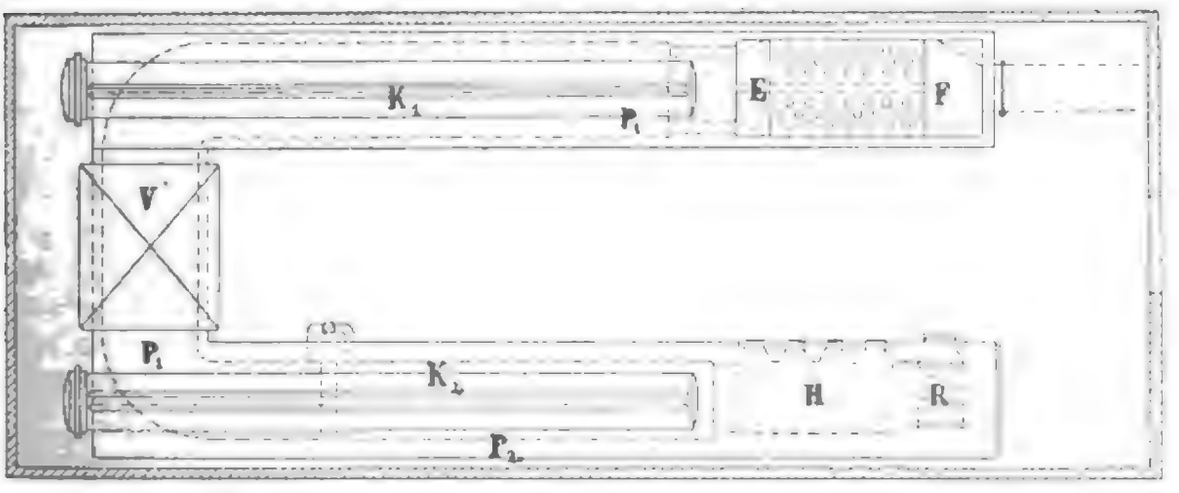


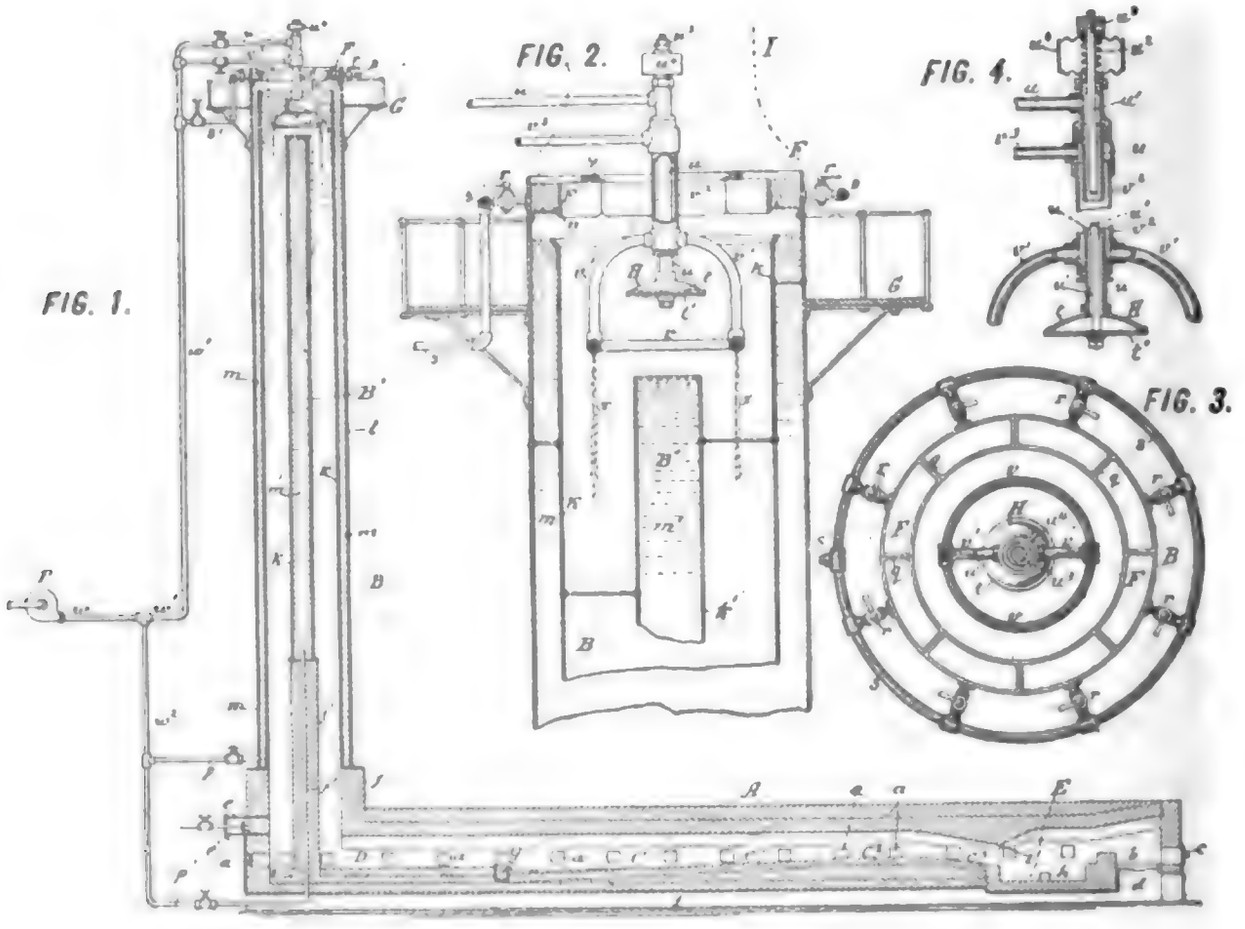
Fig. 70. Sodaofen mit Dampferzeugern.

Digitized by Google

gedrückt, von K_1 durch eine zweite Pumpe nach K_2 befördert, von hier periodisch in die Unterpfanne P_1 nahe E abgelassen. Von P_1 gelangt die Lauge nach P_2 und hier auf den Calcinirherd. V ist ein grosses Vorratsgefäss, R der Planrost zum Heizen. Der in K_1 und K_2 entstehende Dampf wird im Betriebe nutzbar, die Lauge wird eingedickt und schliesslich wie vorn beschrieben calcinirt.

Abdampftürme.

Eine sehr günstigen Effekt für Eindicken der Laugen versprechende Einrichtung ist der 12—15 m hohe Ungerer'sche Abdampfturm, in welchem viele 5 mm dicke Drahtseile, (später Ketten) in Entfernung von 8 mm aufgehängt sind, und wo die dünne Lauge von oben an den Drähten oder Ketten herabrieselt, während die Ofenrauchgase von unten nach oben den Turm durchstreichen. Diese die Laugen



Tafel 71. Turmofen. Amerika.

schnell eindickenden Turmöfen leiden an dem Uebelstande, dass sich die Zwischenräume zwischen den Drähten oder Ketten sehr bald mit verdickter Lauge zusetzen und dann die Türme naturgemäss in ihrer Wirkung nachlassen, den Ofenbetrieb erschweren und Betriebsstörungen, d. h. Arbeits- und Zeitverlust mit sich bringen.

1878 hat Verfasser die Vor- und Nachteile der Turmöfen, nach Ungerers Vorschlägen gebaut, in der Cellulosefabrik Sinsleben kennen gelernt. Der Effekt war gut, solange der Durchzug der Ofengase frei und leicht stattfand, aber es traten häufig Verstopfungen und damit Störungen ein.

Auch die Amerikaner haben Oefen mit Abdampftürmen im Betriebe versucht und vielleicht vereinzelt noch im Betriebe. Ein Vorschlag, der mir Erfolg zu versprechen scheint, ist Tafel 71 Fig. 1—4 nach dem Paper Trade Journal wiedergegeben. Die dünne Ablauge wird hier durch eine Pumpe P in die Rohrleitungen w, w_1 und

Digitized by Google

w_2 getrieben, steigt durch w_1 s_1 in den Verteilungsring E (Fig. 2 und 3), dessen 8 Einzelkammern mittels der Hähne r verschieden stark gespeist werden können, durch w_1 v_3 v_2 v_1 in ein rundes Verteilungsrohr v und durch w_1 u in eine Verteilungsglocke H. Von w_3 sind die Abzweigungen p und p_1 ausgehend, welche die doppelwandige Turmwand m und das Mittelrohr m_1 mit Ablauge speisen. Die niederrieselnde dünne Lauge wird die innere Wandung k des Turmes und die äussere Wandung k_1 des Mittelrohres benetzen, und ausserdem wird ein Regen von Dünnlaugetropfen in dem zweiten Raum zwischen den Wänden k und k_1 den heissen Rauchgasen entgegengesetzt gerichtet, niederfallen. Dadurch ist für die Verdunstung des Wassers aus den Laugen hinreichend Gelegenheit geboten.

Herr Civilingenieur Rich. Schneider Dresden-A, Hohestrasse 7, der sich schon seit den 1870er Jahren mit besten Erfolgen mit dem Bau von Sodacalcinirөfen beschäftigt, hat auf einen Abdampfturm mit beweglichen, beliebig verstellbaren Rieselflächen die D. R. P. No. 34392 u. 46726 erhalten. Derselbe ist Fig. 72 im Längsschnitt dargestellt.

Der Patentinhaber sagt über diesen Ofen in einer mir freundlich zur Verfügung gestellten Broschüre:

„Dieser Ofen besteht, abgesehen von der Anlage der Gaserzeuger und des Schornsteines, aus dem Feuerraume H, in welchem die Entzündung der Heizgase stattfindet und welcher je nach Konstruktion so gestaltet werden kann, dass er hocherhitzte Feuergase oder hocherhitzte Luft von einander getrennt oder gleichzeitig abgeben kann; ferner aus dem an H anschliessenden einfachen oder doppelten Calcinirherde C. An dem anderen Ende desselben befindet sich ein kurzer, mit Chamottesteinen, gleich einem Regenerator, ausgesetzter Raum R, welcher während des Calcinirungsprozesses wesentlich dazu beiträgt, eine vollständige Verbrennung aller dem Calcinirherde entweichenden Gase, und damit einen rauch- und geruchlosen Betrieb, zu erzielen.

Neben dem Raume R befindet sich der oben schon erwähnte, entsprechend höher liegende tiefere Behälter D, dem ich in diesem besonderen Falle den Namen Eindickraum geben möchte.

Ueber D erhebt sich nun der Abdampfturm E mit seinen beweglichen Rieselflächen, die in dem zur Besprechung gewählten Falle einer Sodawiedergewinnungsanlage eine Neigung von weniger als 30° gegen den Horizont besitzen müssen. Die Anzahl der Rieselflächen richtet sich nach der in der Zeiteinheit aufzuarbeitenden Menge Lauge. Ueber C und R befindet sich zur Ausnutzung der strahlenden Wärme ein grosser Behälter A, von welchem aus der kleinere auf dem Turme E aufgestellte Behälter B durch einen Pulsometer oder drgl. gespeist wird. Unter C befindet sich der Ausglüh- bezw. Auskühlraum G, in welchen aus C durch entsprechende Vorkehrung bezw.

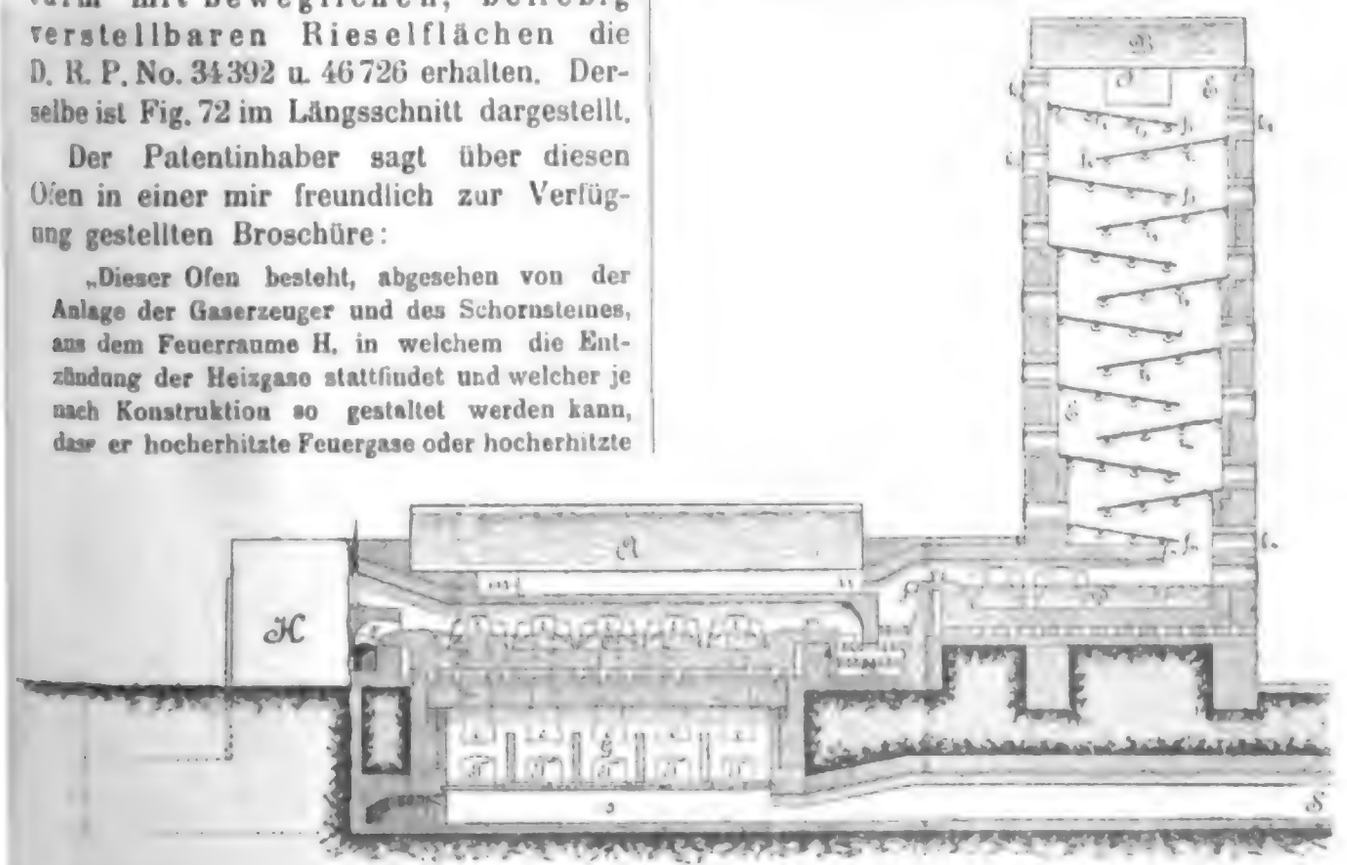


Fig. 72. Calcinirofen D. R. P. Rich. Schneider.

Digitized by Google

Konstruktion der C armirenden Thüren t die glühenden, jedoch noch nicht tot geglühten Massen gezogen werden, ohne dass dieselben erst vor den Ofen herausgekrückt zu werden brauchen.

Die Verbrennungsprodukte eines Teiles der nach H gelangenden Heizgase werden durch den Canal s nach dem Schornsteine S abgeführt. Der unter G liegende Teil des Kanales s ist schwach überwölbt oder besser noch mit zwei Schichten dünner Chamotteplatten abgedeckt. Diese Anordnung und Konstruktion von s hat den Zweck, noch möglichst die Wärme der darin hinströmenden Verbrennungsprodukte auszunützen und den Ausglühprozess der nach G hinabgefallenen Massen zu unterhalten bezw. zu beschleunigen. Die sich hierbei noch entwickelnden Gase (empyreumatische Gase) werden nach dem Feuerraum durch besondere Kanäle abgeführt und dort verbrannt. Die vollständig ausgeglühten toten Massen werden dann in den einzelnen Chargen entsprechenden, regelmässigen Zeitabschnitten aus den einzelnen Abteilungen von G durch die Thüren T herausgenommen und der weiteren Verwendung übergeben.

Ferner befinden sich bei m regulirbare Oeffnungen zum Lufteinlass und bei d solche zum Gaseinlass. Die bei m eintretende Luft erwärmt sich an dem Gewölbe über C und gelangt durch Oeffnungen n nach p, um entweder dort eine vollkommene Verbrennung der von C kommenden Gase zu bewirken, wie bereits oben erwähnt, oder das durch d eintretende Gas zu verbrennen zur jeweiligen grösseren Hitzeentwickelung in D.

Dass der ganze Apparat entsprechend eingebunden und verankert und die Behälter A, B und D entsprechend konstruirt und unterstützt sein müssen, ist selbstverständlich.

Der Betrieb des ganzen Apparates ist folgender:

Die aufzuarbeitenden Flüssigkeiten werden nach dem Behälter A geleitet, von hier nach B gehoben und gelangen in dem Turme in vorbeschriebener Weise niederfliessend und Wasserdampf abgebend nach D, von wo sie in eingedicktem Zustande nach C übergeführt und dort vollständig aufgearbeitet werden. Die in C fertigen Massen werden ausgezogen und fallen durch e_1 oder e_2 u. s. w. nach einer der Abteilungen von G, wo sie vollkommen ausglühen, tot gehen und dann, wie oben angedeutet, weiter behandelt werden. Die Feuergase gehen von H kommend den entgegengesetzten Weg und zwar durch C über p_1, R, p_2 und durch D, steigen, in dem Turme sich mit Feuchtigkeit sättigend, in die Höhe und gelangen durch O und s2 nach dem Schornsteine S.

Man sieht hieraus, dass sich mit Hilfe des Abdampfturmes bei derselben Leistungsfähigkeit der ganze Ofen wesentlich einfacher, billiger und haltbarer gestalten wird, weil die so teueren von den hocherhitzten Feuergasen, wie von heissen Dämpfen berührten und daher sich rasch abnützenden und viel Reparaturen u. s. w. verursachenden eisernen Pfannen ganz in Wegfall gekommen sind. Der ganze Ofen kann viel kompendiöser und daher weniger Flächenraum einnehmend gestaltet werden.

Als Beispiel führe ich an, dass ein Ofen mit Abdampfturm zur täglichen Aufarbeitung von 100 cbm Strohstofflauge von 3—4° B, nur einen Flächenraum von etwa $3 \times 15 = 45$ Quadratmeter einnehmen würde, wobei die Gaserzeuger-Anlage und der Schornstein nicht gerechnet worden ist".

Die Feuerung der Sodaöfen.

Als Wärmequelle zur Verdampfung des in den Ablaugen befindlichen Wassers benutzt man meist direkte Feuerungen, man hat aber auch Generatorgas und Halbgasfeuerungen angewendet.

Die direkten Feuerungen sind je nach der Kohle teils mit Plan-, teils auch mit Treppenrosten ausgestattet.

Für Steinkohlen-Planrost-Feuerung stellt sich das Verhältnis Rostfläche: Herdfläche = 1:5 bis 1:4, für Braunkohlen wird dieses Verhältnis entsprechend einer noch grösseren Rostfläche sich ändern.

Die Rostfeuerungen haben die Vorteile geringen Raumbedarfes, billiger Herstellung, geringer Unterhaltungskosten und dass die Bedienungsmannschaft das Feuern verhältnismässig leicht erlernt und das Steigern und Mässigen der Hitze je nach Bedarf ohne grosse Schwierigkeit besorgen kann.

Dass dabei aber auch unkontrollirbare Fehler gemacht werden können, ist ebenfalls zuzugeben. Es ist höchst wahrscheinlich, dass durch zeitweise Ueberhitzung der Oefen unnütz viel Soda, resp. Salze verflüchtigen, die der Fabrikation entzogen werden.

Es ist für Sodaregenerirung schon in den 70er Jahren vielfach Generatorgas (meist aus Braunkohlen, seltener aus Steinkohlen hergestellt) verwendet worden, aber viele Stroh- und Holzzellstoff-Fabrikanten sind trotz der unzweifelhaft anzuerkennen-

Digitized by Google

den Vorteile doch wieder davon abgegangen. Sie haben z. Z. nur wenig Verbreitung, da sie in der Anlage zu teuer, in der Führung schwierig sind und mehr Platz fordern. Man hört von den meisten darin erfahrenen Fabrikanten sagen, dass sie nicht derartige Vorteile bieten, dass letztere die Mehrkosten und Nachteile überwiegen.

Es kann hier auf die Generatorgas-, Schwelgas- oder Luftgaserzeugung und Anwendung nur kurz eingegangen werden.

Das Schwelgas ist das Erzeugnis der unvollkommenen Verbrennung fester Brennstoffe. Diese Verbrennung ist so zu leiten, dass die denkbar grösste Menge Kohlenstoff (C) der Brennstoffe in Kohlenoxydgas (CO) übergeführt wird. Das Schwelgas enthält auch den Stickstoff (N) der Verbrennungsluft, ausserdem treten geringere Mengen Kohlensäure (CO_2), schweflige Säure (H_2SO_3), Schwefelsäure (H_2SO_4), Wasserstoff (H), Wasserdampf (H_2O) etc. in demselben auf.

Den Vorgang bei der Bildung des Schwelgases erklärt man sich so. Bei der Verbrennung der Brennstoffe auf dem Rost bildet sich in den untersten Schichten CO_2, bei der hierbei entstehenden Wärme kommen die darüber liegenden Schichten des Brennstoffes ins Glühen, beim Durchstreichen dieser Schichten wird diese CO_2 in CO reduzirt und es werden weitere CO-Mengen gebildet. Es wird ein gleichmässiger Strom Schwelgas, in der Hauptsache aus CO bestehend, erzeugt, der den grössten Teil der bei der Verbrennung entstehenden Wärme enthält.

Dieses Schwelgas wird nach geeigneter Zuführung und Mischung mit neuer (am besten vorgewärmter) Verbrennungsluft zu rascher und vollständiger Verbrennung gebracht. Dabei wird das Kohlenoxydgas in Kohlensäure verwandelt. Bei Umwandlung von CO in CO_2 wird nun zwar nicht so viel Wärme entwickelt, als wenn man den Kohlenstoff (C) des Brennstoffes direkt in CO_2 überführt, aber dem Verbrennungseffekt kommt die bei der Schwelgaserzeugung entwickelte Wärme und die Wärme der vorgewärmten Verbrennungsluft zum grössten Teile zu gute. Den Effekt der Gasfeuerungen verbessernd, hat sich besonders diese Vorerwärmung der Verbrennungsluft ergeben. Man benutzt die Wärme der abziehenden Ofengase zur Erhitzung der Verbrennungsluft, indem man sie durch besondere Vorrichtungen »Heizkammern« und schliesslich durch Kanäle im Mauerwerk des Ofens nach der Feuerbrücke leitet, über der eine geeignete Mischung derselben mit dem Schwelgase erfolgt.

Ledebur* äussert sich über die Vorteile der Gasfeuerungen bei Anwendung erwärmter Verbrennungsluft:

»Ermöglichung einer vollständigen Verbrennung mit geringerem Luftüberschusse als bei Rostfeuerungen; Erzielung höherer Verbrennungstemperaturen, wodurch die Wärmeabgabe befördert und die Erlangung vollständiger Verbrennung erleichtert, also ebenfalls eine Verminderung des erforderlichen Luftüberschusses ermöglicht wird; Verringerung der Wärmeverluste durch die abziehenden Verbrennungsgase infolge des Umstandes, dass die Menge dieser Verbrennungsgase, bezogen auf die gleiche Menge der im Ofen entwickelten Wärme, geringer ausfällt, als bei Rostfeuerungen; mithin günstigere Ausnützung des Brennstoffes«.

Der Gasfeuerungs-Anlagen-Spezialist R. Schneider (s. vorn S. 199) sagt in einer ausführlichen Schrift an den Verfasser:

»Als wesentliche Vorteile, welche die Gasfeuerung im allgemeinen bietet, ist anzuführen:

Sie ermöglicht die passende Führung der Flamme im Ofenraume, sodass weder die Ofenwände selbst, noch das Ofengut getroffen werden, wodurch sowohl eine längere Dauer des Ofens, als auch ein besseres Produkt erzeugt wird.

Die Erzielung einer beliebig hohen und im Ofenraume gleichmässig verteilten Temperatur.

Eine leichte Regulirbarkeit der Temperatur, sowie der chemischen Beschaffenheit der Flamme «oxydirend oder reduzirend».

* Die Gasfeuerungen für metallurgische Zwecke. A. Ledebur, Leipzig. Verlag von Arthur Felix. 1891. S. 25.

Digitized by Google

Eine leichte Handhabung und volle Sicherheit des Betriebes.

Die vollkommene Verbrennung der dem Ofen zugeführten Heizgase, daher gänzliche Abwesenheit von Rauch und Russ, möglichste Ausnützung des Brennmaterials und somit bedeutende Brennmaterial-Ersparnis.

Die Verwendung jeden Brennmaterials.

Grösste Reinlichkeit der Arbeitsräume etc.«

Es steht unzweifelhaft fest, dass die Anwendung des Generatorgases für metallurgische Zwecke, in der Glas- und Alkali-Industrie, sowie für viele chemische Prozesse, alle die genannten Vorteile, die Kohlenersparnis inbegriffen, mit sich bringt und dass ein gut Teil derselben auch der Salzregenerirung in unserer Industrie zu gute kommt. Nur von einer Kohlenersparnis kann nach den Betriebsresultaten in Zellstofffabriken, welche ihre Sodaöfen mit Generatorgas heizen, nicht wohl die Rede sein.

Verfasser ist in der Lage, über die Strohstofffabrik einer Papierfabrik, welche nach dem alten Sodaverfahren arbeitet und Schwelgas aus Braunkohlen zur Regenerirung der Soda verwendet, nähere Betriebserfahrungen mitzuteilen.

Es sind 6 Generatoren im Betriebe, welche das Schwelgas für den Ofenherd und für einen Dampfkessel erzeugen, ein Generator steht in Reserve. Die Dünnlauge wird von 5 – 6° Bé Stärke in den 150 qm grossen Dampfkessel (Wasserrohrkessel) eingepumpt und gelangt aus diesem, auf 20° B eingedickt, von Zeit zu Zeit in eine über dem Calcinirherd befindliche Pfanne. Der Calcinirherd ist ein einfacher Herd mit vorgelegtem Heissluftapparat. Generatorgas und heisse Luft verbrennen vollkommen über dem Calcinirherde. Die vom Herde abziehenden Verbrennungsgase treten unter den erwähnten Wasserrohrkessel und werden hier mit weiterem, frischen Generatorgas vermischt, nochmals verbrannt. Der im Röhrenkessel entwickelte Dampf wird als Betriebsdampf benutzt. Das Laugenpech wird brennend in unter dem Herde befindliche Ausglühräume gezogen, wo dasselbe zu poröser Sodaasche von 70% Na_2CO_3 Gehalt ausglüht. Die hier entwickelten Verbrennungsprodukte treten ebenfalls unter den Kessel und werden dadurch mitverbrannt und unschädlich gemacht.

Nach einem 36stündigen früheren Versuch in dieser Anlage wurden 59 000 l Dünnlauge 1,050 sp. G. mit 92,2 g Trockenrückstand und mit 42,5 g Glührückstand im Liter in den Kessel gespeist und hier auf 21 557 l Lauge von 1,125 sp. G. mit 251,5 g Trockenrückstand und mit 115,8 g Glührückstand im Liter eingedickt. Der Röhrenkessel hat also 37443 l Wasser verdampft. Dieser Dampf von 5 Atm. kam der Gesamtkesselanlage zu gute. Man rechnete, dass man zur Erzeugung von 1 kg Dampf 0,155 kg böhm. Braunkohle brauche und zog von dem ganzen Kohlenquantum für den Ofen $37443 \cdot 0{,}155 = 5803$ kg Kohle ab. (Dieser Vorteil hätte natürlich auch bei Rostfeuerung erzielt werden können, er hat also mit der Gasfeuerung nichts zu thun.)

Es wurden in dieser Zeit verbrannt 15 910 kg Mittelkohle (böhm. Braunkohle) und gewonnen 2038 l Laugenpech, welches beim Nachbrennen 2164 kg Sodaasche von 73,14% Na_2CO_3 = 1583 kg Na_2CO_3 (rein) ergab.

Die vollständige Regenerirung der Dünnlauge in Sodaasche erforderte also $\frac{15910}{21{,}64} = 735$ kg, die Veraschung der Dicklauge $\frac{(15910-5803)}{21{,}64} = 470$ kg Mittelkohle auf 100 kg Asche.

Abgesehen von dem Brennwert der Inkrusten der Dicklauge (also nur auf Kohle bezogen) hatte man also nur eine $\frac{59000}{15910} = 3{,}7$ fache Verdampfung der Braunkohle erzielt. Dieses Resultat würde noch ungünstiger, wenn man den Brennwert der Inkrusten berücksichtigen würde.

Bessere Resultate erzielte man später, wie sich aus Folgendem ergibt.

Es wurde eine Halbjahrproduktion von 417 t trockenem gebleichten Strohstoff

Digitized by Google

erzeugt und dazu verbraucht 2132 cbm Lauge, welche nach regelmässig durchgeführter Titration à cbm 85,9 kg Na_2CO_3 also im ganzen 183,2 t Na_2CO_3 enthielt.

Es wurden zur Wiedergewinnung von 238 t (70% Na_2Co_3 enthaltend) Asche 15550 hl = 1120 t böhmische Stückbraunkohlen in den Generatoren verschwelt und dafür 10500 M. verausgabt. 100 kg (70%) Asche erforderten also 470 kg dieser Kohle.

Nimmt man an, dass die zur Regeneration kommende Dünnlauge von ca. 5° B per cbm 32 kg Asche, die resultirende Dicklauge aber 132,5 kg Asche enthält, so sind $\frac{238000}{32} = 7440$ cbm Dünnlauge in den Röhren-Kessel gepumpt und in $\frac{238000}{132,5} = 1560$ cbm Dicklauge umgewandelt. Es sind demnach 5880 cbm Flüssigkeit, durch den von den Abgasen des Ofens geheizten Röhrenkessel verdampft, dazu kommen aus den Dicklaugen etwa 1560 — 200 = 1360 cbm bei der weiteren Behandlung der Laugen im Ofen, so dass 5880 + 1360 = 7240 cbm Flüssigkeit verdampft wurden.

Den Heizeffekt der böhmischen Stückbraunkohle zu $^4/_7$ bester schlesischer Steinkohle gerechnet, entsprechen 1120 t derselben etwa 800 t Steinkohle.

Man erzielte also in dem Sodaregenerationsofen mit Gasheizung $\frac{7240}{1120} = 6,47$fache Verdampfung, was einer 9,03fachen Verdampfung mit Steinkohlen entsprechen würde.

Die Leistung des Ofens mit Generatorgas oder Schwelgas steht demnach gegen die des anderen Ofens mit gewöhnlicher Rostfeuerung (S. 197 linke Spalte unten) welcher 12fache Verdampfung auf Steinkohle erzielt, zurück, trotzdem nach der hohen Leistung des Röhrenkessels eine günstigere Arbeit der Anlage zu erwarten gewesen wäre.

Grösste Aufmerksamkeit verdient indes diese Anlage durch den ausserordentlich niedrigen Sodaverbrauch und durch sehr verminderte Beschwerden der Umwohner wegen Geruchsbelästigungen, Rauchschäden etc.

Es wurden aufgewendet

238 t (70% Asche) = 166,6 t Na_2CO_3 Frischsoda
35 t (98% Solvay) = 34,3 t Na_2CO_3
Gesamtaufwand 200,9 t „ „(rein)

Für 100 kg Stoff sind aufgewendet

$\frac{238000}{4170} = 57,1$ kg Asche (70%)

$\frac{35000}{4170} = 8,4$ kg Solvay Soda (98%).

Es stellt sich somit der Verlust bei der Laugenherstellung auf 200,9—183,2 = 17,6 oder von der rein gedachten Sodaaufwendung nur 8,8%.

Wie oben gesagt, fanden sich nämlich in 2132 cbm Lauge à 85,9 kg Na_2CO_3 = 183,2 t Na_2CO_3. Diese stammen

aus der Asche 151,9 t Na_2CO_3
aus der Frischsoda 31,3 „ „ „

d. h. etwa 83% aus wiedergewonnener Asche
17% aus Solvay Soda.

Auf 100 kg Stoff wird aufgewendet:

$\frac{183200}{4170} = 43,93$ kg Na_2CO_3,

oder 33,15 kg Na OH.

Bei 42 kg Stoff auf 100 kg Stroh sind aufgewendet:

18,45 kg Na_2CO_3 = 13,92 kg Na OH.

Auf 100 kg Stoff sind nur verloren:

$\frac{35000}{4170} = 8,39$ kg (98° Solvay-) Soda.

Die verwendete Kochlauge mit 85,9 kg Na_2CO_3-Gehalt ist nach Tab. V S. 87 eine 11 bis $11^1/_2$% Aetznatronlauge.

Dieses ausserordentlich günstige Resultat ist gewiss zum Teil der guten Arbeit der Oefen zuzuschreiben, doch ist auch hervorzuheben, dass die Laugen-Kaustizir- und Waschar beit des Kalkschlammes und des Stoffes in der gedachten Anlage aufs peinlichste und rationellste durchgeführt wurden.

Hiernach kann der eigenen Beurteilung des Fachmannes überlassen werden, ob er die in der Fabrikation nach diesem Beispiele sich ergebenden Vorteile der Gasfeuerung unter Aufwendung von

Digitized by Google

mehr Kohle sich zu nutze machen will, oder ob er die einfache Rostfeuerung mit geringerem Brennmaterialaufwand, aber mit höheren Soda-Verlusten und anderweiten anhaftenden Unannehmkeiten, vorzieht.

C. F. Dahl's Sodawiedergewinnungsofen.

D. R. P. No. 44284 (1887).

Taf. 73 Figuren I—VI stellen $^1/_{125}$ der wirklichen Grösse einen etwas vereinfachten Ofen dieser Art vom Jahre 1889 dar, und zwar:

Fig. I Längsschnitt des ganzen Ofens,

Fig. II Grundrissschnitt in Höhe der oberen Eindicktafel,

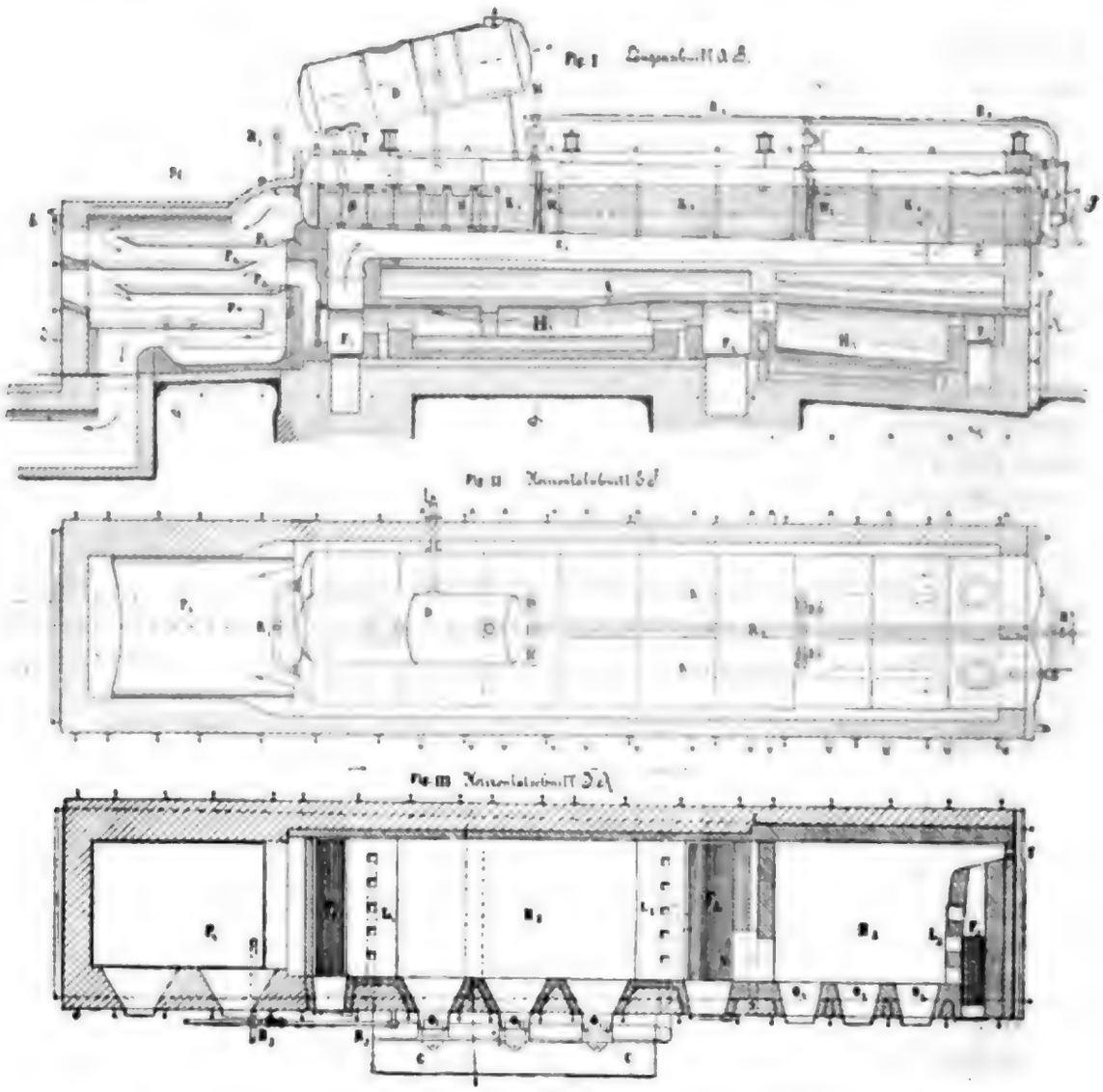
Fig. III Grundrissschnitt über den Arbeitsherden,

Fig. IV Querschnitt des Ofens durch die hinteren Pfannen,

Fig. V Querschnitt des Ofens durch den Eindickherd,

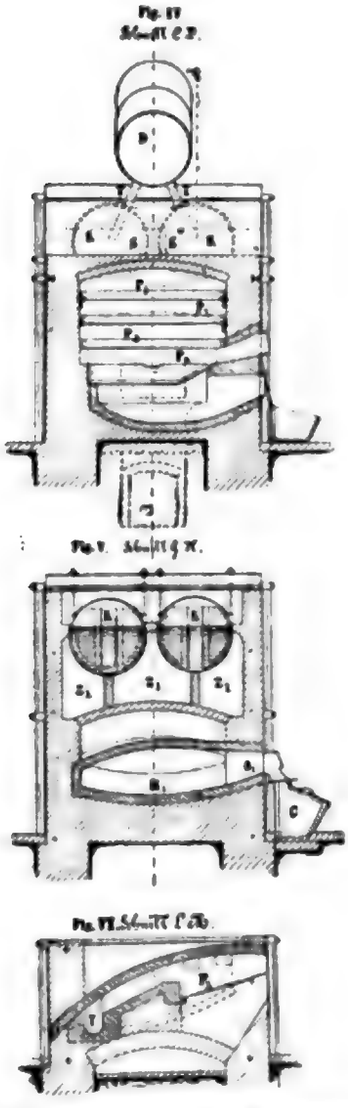
Fig. VI Querschnitt des Ofens durch die Schmelzherd-Feuerung.

Die dünne Ablauge etwa 40 - 50 cbm in 24 Stunden wird durch eine entsprechende Pumpeinrichtung und Rohrleitungen R_1 in die durch Scheidewände W_1 und W_2 getrennten Oberkesselabteilungen K_1 K_2 K_3 (Fig. I) gespeist. Durch die Ofenheizgase wird die Dünnlauge in demselben ins Kochen gebracht und die entwickelten Dämpfe sammeln sich, durch die Rohre T tretend, im Dämpfdom D. Etwa mitgerissene Laugenteile (Schaum etc.) treten vom Teil des Domes bei S in die Oberkessel zurück-



Tafel 73. Dahl's Ofen für Sulfatschmelze.

Da die heissen Herdgase bei S Fig. I und IV zunächst die Oberkessel bestreichen und hier ein Festbrennen der von R_1 aus im Kesselteil K_1 eingespeisten Dünnlauge zu befürchten ist, so wird durch Anbringung der Bleche S die Lauge in starker Zirkulation erhalten. Die in K_1 etwas verdickten Laugen werden durch ein Uebertrittsrohr in der W_1 von unten aufsteigen und nach K_2 übertreten. Der verdickte Inhalt von K_2 tritt in gleicher Art durch Uebertrittrohr in der Wand W_2 nach K_3 über. Die Zwischenwände W lassen ausserdem oben ein Segment des Kesselquerdurchschnittes frei, so dass sämtlicher in dem 3 Kammern sich bildender Dampf nach D abströmen kann. Die Rohrleitung R_3 dient dazu, die Lauge aus K_3 in die Pfanne P_1 abzulassen und die übereinanderliegenden Pfannen P_2, P_3, P_4 füllen sich durch Ueberlauf allmählich selbstthätig. Da wegen öfters notwendig werdender Reinigung die Oberkessel K von Lauge befreit werden müssen, so hat man die Rohrleitung R_3 noch mit Heberohren neben den Wänden W_1 und W_2 und entsprechenden Abschlussventilen ausgestattet, so dass es durch die ganze Einrichtung möglich ist, unter Anwendung von ungefähr 1 Atm. Ü. Dampf den Inhalt der Oberkessel ziemlich vollständig auszuarbeiten. In den von oben und unten geheizten Pfannen P werden die Ofengase bis zu etwa 150° C Temperatur ausgenützt und weitere Mengen Wasser verdampft. Die Pfannen sind durch entsprechende Putzöffnungen leicht zu reinigen. Von der Pfanne P_4 kann durch die Rohrleitung R_3 (Fig. III) die verdickte Lauge nach dem Eindickherd H_1 abgelassen werden. In diesem Herde H_1 werden die Laugen zur Warmpech-Konsistenz eingedickt, indem die durch Kohlenverbrennung auf den Rosten F_2 und F_3 sich entwickelnden Feuergase auf die Herdoberfläche energisch heizend einwirken. Mit eisernen Krücken, welche durch Löcher der Arbeitsöffnungsthüren O_1 stecken (der Arbeiter kann durch Schauöffnungen das Innere des Ofens übersehen und kann die Krücken bewegen, ohne die Thüren zu öffnen,) wird der Inhalt fleissig durchgerührt. Nach Erreichung der nötigen Konsistenz wird das Laugenpech, ohne die Thüren O_1 öffnen zu brauchen, in die geschlossenen Kasten C gekrückt. Nach Erkaltung wird dieses Laugenpech aus dem Kasten C ausgestochen und durch die Arbeitsöffnungen O_2 auf den Schmelzherd H_2 geworfen, wo es von einem auf Rost F_3 unterhaltenen Feuer zum Brennen und Zusammenschmelzen gebracht wird. Die kirschrot glühende Schmelze fliesst kontinuirlich am tiefsten Punkt Y (Fig. II und VI) des Schmelzherdes ab und erstarrt zu dem nach dem Erkalten gelb- bis rotbraun im Bruch erscheinenden Salzkuchen. Der Schmelzprozess wird durch Hinzufügen von Rohsulfat auf dem Herd H_2 wesentlich erleichtert und ist durch das Hinzufügen des Sulfates



Taf. 73. Dahl's Ofen für Sulfatschmelze.

Digitized by Google

der Chemikalienverlust bei Herstellung des Zellstoffes gleichzeitig ersetzt.

Die sich auf den Herden H_1 und H_2 entwickelnden übelriechenden Schwelgase sollen durch entsprechenden reichlichen Luftzutritt unter die Roste, durch reichliche Zufuhr vorgewärmter Luft durch Schlitze und Oeffnungen der Feuerbrücken L_1 L_2 und L_3 und endlich durch Unterhaltung eines dritten Feuers auf Rost F_1 (Fig. I III und VI) nach Möglichkeit verbrannt werden.

Die Wasserverdampfung aus den Laugen verteilt sich zu etwa:

40% auf die Oberkessel,
25% auf die Pfannen,
20% auf den Eindickherd,
15% auf den Schmelzherd.

Es kommen in diesem Ofen auch die Heizwerte der in den Laugen enthaltenen organischen Bestandteile dem ganzen Regenerirungsverfahren zu gute, trotzdem ist man im Laufe der Jahre mit der Leistung der Oefen und mit den Kosten der Wiedergewinnung nicht zufriedengestellt gewesen.

Der Kohlenverbrauch war immer noch zu hoch, auch war sehr aufmerksames, geschicktes, kräftiges und reichliches Arbeiterpersonal für die Ofenarbeit notwendig, und schliesslich ergaben die öftere Reinigung und die notwendig werdenden Reparaturen häufige Betriebsunterbrechungen. Die Arbeit mit dem Dahl'schen Ofen war, kurz gesagt, immer noch zu teuer.

Eine grosse Vereinfachung und Verbilligung der Bauart und des Betriebes der Oefen brachten erst die Mehrfachverdampfer, welche das Eindicken der Laugen in besonderen Stationen übernahmen.

Die Oefen mit Cylinderkesseln kombinirt, Taf. 70 und Taf. 73, haben einen verhältnismässig grossen Flüssigkeitsraum, eine kleine Heizfläche und geringe Circulation. Sie erwiesen sich für die Verdampfarbeit nicht sehr geeignet, indem lokaliter Laugenverdichtungen, Salzausscheidungen sich immer auf den geheizten Kesselplatten ablagerten und festbrannten und dass Russ, Rost und Flugsalze aussen sich bildeten. Ein öfteres Reinigen war notwendig, weil sonst ein baldiger Ruin der Kessel unausbleiblich ist.

Dahl wandte sich daher schon für die Ausnutzung der Ofenabwärme den Wasserrohrkesseln mit sehr schnellem innerem Umlauf zu.

Auch diese Kessel werden von den abziehenden heissen Gasen der Regenerationsöfen geheizt und sind Vorrichtungen getroffen, die Rohre des Kessels vom Ansatz der Ofengase zu bewahren und die Kessel schnell reinigen zu können, damit die Leistung der Oefen und Kessel nicht durch Zugquerschnittsverengung beeinträchtigt wird. Durch grosse Heizflächen (200 bis 300 qm und mehr), verhältnismässig geringen Laugeninhalt, künstliche Beschleunigung der Zirkulation, Einrichtungen zur Vermeidung, resp. Verminderung der Schlammbildung, ferner durch sorgfältigste Ausführung der Kessel und Verwendung besten Materials für die Kessel, wie für sämtliche Armaturen haben es einige Kesselhersteller Deutschlands (u. a. Simonis und Lanz, Sachsenhausen-Frankfurt a. M. mit gesetzlich geschützten Konstruktionen) dahin gebracht, dass bei rationeller Wärmeausnützung der Ofengase und Gewinnung grosser Mengen von Dampf, der zum Betriebe von Dampfmaschinen oder zu indirekten Heizungen Verwendung finden kann, die Dünnlaugen rationell um mehrere Grade Baumé verdickt den weiteren Eindickeinrichtungen und Oefen zugeführt werden können.

Eindickung der Natron-Zellstoff-Ablaugen in Vacuum-Verdampfstationen.

Um die Vorgänge in den weiter unten beschriebenen Mehrfach-Verdampfern, wie sie für die Eindickung von den Säften in der Zuckerfabrikation schon seit Jahrzehnten in Anwendung kamen, zu verstehen, sei zunächst auf die Ausführungen in diesem Werke II. D. S. 113—119 verwiesen. Auch seien hier weitere Erklärungen vorausgeschickt.

Wärme. Wärmeeinheit.

Die Wärmemenge, welche notwendig ist, 1 l = 1 kg Wasser von 0° C auf 1° C in seiner Temperatur zu erhöhen, wird

Digitized by Google

Wärmeeinheit oder Kalorie genannt (1 Kilogramm-Kalorie) man schreibt diese 1 WE. Für kleine Mengen rechnet man auch wohl nach Gramm-Kalorien, es ist dann unter 1 g-WE = 0,001 WE die Wärmemenge zu verstehen, welche nötig ist, 1 ccm = 1 g Wasser von 0° C auf 1° C in seiner Temperatur zu erhöhen.

Spezifische Wärme. Die spezifische Wärme c eines Körpers ist die Wärmemenge in WE, die erforderlich ist, um die Temperatur von 1 kg desselben um 1° C zu erhöhen.

Die spezifische Wärme des Wassers bei t° C ist nach Regnault:

$$c = 1 + 0{,}00004\ t + 0{,}0000009\ t^2$$

sie ist also abhängig von der Temperatur des Wassers. In der Technik rechnet man indes mit feststehenden mittleren Werten der spezifischen Wärme, z. B. für Wasser c = 1,0244.

Feste Körper c =

Asche		0,200	Messing		0,086
Blei		0,315	Quarz		0,189
Gips		0,197	Gusseisen		0,130
Glas		0,193	Schmiedeisen		0,112
Holz	Eiche	0,570	Schwefel		0,184
	Fichte	0,650	Stahl		0,118
	Tanne	0,650	Stroh / Esparto		0,550
	Birke	0,480			
Holzkohle		0,241	Ziegelsteine		0,185
Kieselsäure		0,195			0,241
Koks		0,203	Zink		0,094
Kupfer		0,093	Zinn		0,056
Marmor		0,210			

Flüssigkeiten c =		Gase bei konstantem Drucke c =	
Aether	0,592	Atm. Luft	0,2375
Alkohol(abs.)	0,618	Aetherdampf	0,4796
Aetznatron:		Alkohol „	0,4534
spez. Gewicht = ; c =		Kohlenoxyd	0,2450
0,0224	1,007	Kohlensäure	
0,0246	0,992	bei 200° C	0,2396
0,0480	0,965	Sauerstoff	0,2175
0,0780	0,941	Stickstoff	0,2438
Olivenöl	0,310	SO_2	0,1543
Quecksilber	0,034	Wasserdampf	
Terpentinöl	0,457	gesättigt	0,4750
Wasser	1,0224	mässig überhizt	0,4805
		Wasserstoff	3,4090

G kg eines Körpers von der spezifischen Wärme c erfordern nun zu einer Temperaturerhöhung von t°

$$W = c\ G\ t \text{ WE}$$

Flüssigkeitswärme. Die Flüssigkeitswärme q in WE ist die Wärmemenge, welcher 1 kg einer Flüssigkeit zugeführt werden muss, um deren Temperatur ohne Aenderung des Aggregatzustandes von 0° C auf t° C zu erhöhen (der äussere Druck ist für q ohne Belang).

Es ist nach Regnault für Wasser die Flüssigkeitswärme:

$$q = t + 0{,}00002\ t^2 + 0{,}0000003\ t^3 \text{ WE}$$

Die Flüssigkeitswärme gesättigten Wasserdampfes ist gleich der des Wassers, also = q WE.

Latente Wärme. Die Verdampfungswärme oder die latente Wärme r in WE ist die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 kg einer Flüssigkeit von t° in Dampf von t° zu verwandeln.

Gesamtwärme. Die Gesamtwärme eines kg gesättigten Dampfes von t° C bezeichnet man mit Q WE. Q ist die Summe aus der Flüssigkeits- und latenten Wärme gesättigten Dampfes. Regnault bestimmt sie:

$$Q = 606{,}5 + 0{,}305\ t \text{ WE.}$$

Die Verdampfungs- oder latente Wärme gesättigten Wasserdampfes ist demnach

$$r = (Q - q) \text{ WE.}$$

Gesättigter Dampf von 100° C Temperatur entsprechend 1 Atm. abs. Druck = 0 Atm. Ü. = 750 cm Quecksilbersäulenhöhe hat demnach

$$Q = 837 \text{ WE; } q = 100{,}5 \text{ WE,}$$

somit ist r = 536,5 WE.

Ist die latente Wärme zu berechnen, die ein kg gesättigter Dampf von t° bei Kondensation in Wasser von t° abgibt, so rechnet man in der Technik

$r = (606 - 0{,}708\ t)$ WE). Bei t = 100 also annähernd r = 536,2.

Die Verdampfung.

Die Verdampfung von Flüssigkeiten kann geschehen durch direkte Heizung mit Kohlen oder Schwelgas, wie an den Flammen-Oefen hinreichend besprochen; ferner durch indirekte Heizung mit-

Digitized by Google

tels Dampf ohne oder mit gleichzeitiger künstlicher Erniedrigung des Siedepunktes der Lauge; endlich Heizung mit hocherhitzten Flüssigkeiten, die aber nur in einigen Spezialindustrieen vorwiegend Anwendung findet.

Bringt schon die einfache Heizung mit Dampf viele Vorteile gegenüber der direkten Kohlenheizung, als da sind: Regulirfähigkeit der Wärmezuführung, Reinhaltung der Lauge von Kohlengasen und Kohlenasche, sowie Gewinnung heissen reinen Kondensationswassers für Kesselspeisung und andere Fabrikationszwecke, so ist die Dampfheizung mit künstlicher Herabziehung des Siedepunktes der einzudickenden Laugen wirtschaftlich von höchstem Werte.

Jede Flüssigkeit bildet bei allen Temperaturen in Berührung mit der Luft Dampf, sie verdunstet an der Oberfläche unter Aufnahme von Wärme aus der Luft oder unter Verbrauch eigener Wärme (sie erkaltet).

Durch künstliche Erwärmung wird die Verdunstung sehr gefördert, bei weitgehender Erwärmung entsteht nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Innern der Flüssigkeit Dampf (die Flüssigkeit siedet).

Jede Flüssigkeit, unter dem Druck der Atmosphäre stehend, siedet bei einer bestimmten Temperatur. Alkohol siedet z. B. bei 78° C, Wasser bei 100° C, Quecksilber bei 357° C, Ablaugen der Zellstofffabrikation bei mehr als 100° C*. In offenen Gefässen können die genannten Flüssigkeiten keine höhere Temperatur als die jeweils aufgeführte annehmen, sie entwickeln nach Erreichung dieser Temperatur je nach Zufuhr der Wärmemenge mehr oder weniger Dampf.

Wärmedurchgang von Heizdampf durch Metallblech an eine siedende Flüssigkeit.

$$W = k \,.\, F \,.\, z\ (t_1 - t_2),$$

wo F die Heizfläche in qm
z die Anzahl Stunden
t_1 = Temperatur des Heizdampfes
t_2 = Temperatur der Flüssigkeit.

$$\text{Es ist } k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta}{\lambda}}$$

Hier ist α_1 der Wärmeübergangskoëffizient von Heizflächen an siedendes Wasser oder Dünnlauge = 8000, α_2 für Heizdampf an die Heizfläche = 4 anzunehmen; δ ist die Wanddicke der Heizfläche in m; λ ist der Leitungskoëffizient, der für verschiedene Stoffe verschieden ausfällt.

Nehmen wir z. B. an, wir hätten es mit eisernen Heizrohren von 5 mm Stärke zu thun, so ist bei Dünnlauge und Wasserdampf, wenn wir $\lambda = 50$ für Eisen annehmen:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{8000} + \frac{1}{4} + \frac{0{,}005}{50}}$$

$$k = \frac{1}{\frac{1 + 2000 + 0{,}8}{8000}} = \frac{8000}{2001{,}8} \sim 4.$$

Hat man einen Verdampfkörper von 100 qm Heizfläche, eine Heizdampftemperatur von 112°, eine Dünnlaugentemperatur von 62° so ist der pro Stunde übergehende Wärmeverlust durch Strahlung und Leitung mittels bewegter Luft:

$$W = 4 \,.\, 100 \,.\, 1 \,.\, (112 - 62)$$
$$W = 400 \,.\, 50 \,.$$
$$W = 20\,000 \text{ WE.}$$

Es mag an dieser Stelle genügen, statt umständlicher Rechnung auf die Versuchsresultate II E S. 119 dieses Werkes hinzuweisen, wonach 1 qm nackter Apparat- und Rohrwandoberfläche pro Stunde, je nach der Heiztemperatur bis 2 kg und mehr Dampf kondensirt, dass also ein sehr grosser Wärmeverlust stattfindet, der indessen durch entsprechende Umhüllung auf $^1/_3$ bis $^1/_6$ der Verluste nackter Flächen heruntergezogen werden kann.

Nach dem auf S. 207 Gesagten sind zur Umwandlung von 1 kg Wasser von 100° C in 1 kg Dampf von 100° C r = 536,5 WE

* Die Verschiedenheit der Siedetemperatur der Flüssigkeiten je nach der Höhe der Beobachtungsstationen über dem Meeresspiegel sei hier vernachlässigt.

Digitized by Google

aufzuwenden. Diese Wärmemenge wird man bei Kondensation des Dampfes in Wasser der zu erwärmenden Flüssigkeit zuführen können.

Es gelten folgende von der Erfahrung bestätigte Sätze:

1) Die Verdampfungsmenge pro Zeiteinheit bei gleicher Temperatur ist direkt proportional der Heizflächengrösse des Gefässes.

2) Die Verdampfungsmenge pro qm Heizfläche in der Zeiteinheit ist direkt proportional der Temperatur der Heizfläche.

3) Die Verdampfung ist bedingt von dem Material und der Beschaffenheit der Heizfläche. Kupfer-, Eisen-, Blei-, Thon- etc. Heizflächen haben verschiedene Verdampfmengen pro qm Heizfläche. Es hängt die Verdampfmenge mit der Leistungsfähigkeit des Heizflächenmateriales zusammen.

4) Heizdampf einer bestimmten Temperatur verdampft stets eine Flüssigkeit, deren Temperatur unter der des Dampfes liegt.

5) Der in einem geschlossenen Gefäss aus einer Flüssigkeit erzeugte Dampf hat gleiche Spannung und gleiche Temperatur, wie die Flüssigkeit, aus der er gebildet ist.

6) Die Siedetemperatur der Flüssigkeit steigt mit der Spannung des Dampfes und fällt mit derselben.

7) Jedem konstanten Druck des aus einer Flüssigkeit entwickelten Dampfes entspricht eine bestimmte unveränderliche Temperatur der Flüssigkeit und des Dampfes.

8) Wird der Dampfdruck über einer Flüssigkeit, z. B. durch Kondensation oder durch Absaugen der Dämpfe vermindert, so erniedrigt sich dadurch die Siedetemperatur der Flüssigkeit.

Denkt man sich zwei geschlossene Siedegefässe, von denen das erste teilweise mit dünner kalter Ablauge angefüllt und in welchem ein geschlossenes Heizrohr Heizdampf von über 100° C ein-, und nur Kondensationswasser ausführend, montirt ist, so wird in dem Heizrohre der Dampf durch die kalte Lauge abgekühlt oder die Lauge wird durch Aufnahme der Wärme des Dampfes erwärmt. Im Heizrohre entsteht kondensirtes Wasser und es geht die ganze latente Wärme (à kg Wasserdampf von 100° C = 536.5 WE) in die Dünnlauge über; diese kommt allmählich ins Kochen und es entstehen aus ihr Dämpfe oder Brüten. Leitet man diese Brütendämpfe, welche die Temperatur der kochenden Lauge haben, in ein geschlossenes Heizrohr des zweiten Gefässes mit kalter Lauge, so wird der Inhalt des zweiten Gefässes ebenfalls erwärmt werden, bis sich schliesslich auch in ihm Brüten bilden; dies um so leichter, je niederer der Druck in diesem Gefässe ist. Den niederen Druck im zweiten Laugengefäss kann man durch einen Kondensator oder durch eine Luftpumpe hervorrufen und erreicht dadurch eine leichte Verdampfung. Man kann statt zwei auch drei und mehr Gefässe, mit dieser Heizvorrichtung ausgestattet, anordnen und die Wärme der sich entwickelnden Brütendämpfe von Gefäss zu Gefäss nutzbar machen.

E. C. Howard in London hat schon 1813 in einer Zuckerraffinerie Londons die Verdampfung des Saftwassers durch Saftbrüten durchgeführt. Rillieux hat diese Verdampfung um 1840 in Zuckerfabriken Amerikas vervollkommnet; er wandte mehrere liegende cylindrische Gefässe ähnlich den Lokomotivkesseln an. Tischbein führte diese letzteren in Europa ein. Zuckerfabrikant Robert in Seelowitz verbesserte diese Apparate in der Weise, dass er die Cylinder aufrecht stellte, in jedem Cylinder durch zwei Rohrwände eine Dampfkammer bildete und diese Rohrwände mit vielen vertikalen Rohren verband, so dass der Saft unter und über den Rohrwänden, sowie in den Rohren selbst stand. Der Heizdampf, resp. die Brütendämpfe befanden sich in der Heizkammer um die Rohre herum.

Soweit bekannt ist, hat die Papierfabrik Niederkaufungen bei Cassel 1887 in ihrer Strohstofffabrik die erste Verdampfstation in Deutschland zur Konzentration von Ablaugen in Gestalt eines Double-Effet mit liegenden Heizapparaten eingerichtet; 1888 folgte E. Wartenberg mit seiner Holzzell-

Digitized by Google

stofffabrik zu Wolfswinkel mit Apparaten, welche stehende Heizkammern hatten. In demselben Jahre stellte die Firma J. W. Zanders-Berg-Gladbach einen Yarganapparat (liegendes System) in ihrer Strohstofffabrik auf, der noch 1901 in gutem Betrieb war. Die Vereinigten Strohstofffabriken in Coswig (Sachsen) bauten 1890 in Tännicht ihre erste Verdampfstation mit stehenden Verdampfkörpern.

Sowohl die liegenden Apparate (Heizdampf in den Röhren) als die stehenden (Saft oder Lauge in den Röhren) werden bezüglich ihrer Leistung sehr gelobt und haben also zum Eindicken unserer Natronlaugen seit 14 Jahren Eingang gefunden. Die stehenden Apparate (Robert) haben indes den schätzbaren Vorteil, dass die aus den Laugen sich abscheidenden Bestandteile wie Pech, Schlamm, Mineralien, Inkrusten etc. sich weniger ablagern und mit Rohrschabern und Bürsten leicht entfernen lassen, während in den liegenden Apparaten das mehr und schnellere Verschmutzen die gründliche Reinigung der Heizrohre umständlicher, zeitraubender und teurer macht.

Man hat es nun nach dem Gesagten mit Verdampfstationen, deren Körper stehenden und liegenden Systemes sind, ferner mit Einkörper-Verdampfern (Simple-Effet), Zweikörper-Verdampfern (Double-Effet), Dreikörper-Verdampfern (Triple-Effet), Vierkörper-Verdampfern (Quadruple-Effet), Fünfkörper-Verdampfern (Quintuple-Effet) etc. zu thun. Es ist auch noch zu unterscheiden, ob man für den Betrieb der Verdampfer abgehenden Dampf von Betriebsmaschinen oder direkten Kesseldampf benutzt.

Man spricht ferner von einer Arbeit im Gleichstrom, einer Arbeit im Gegenstrom und neuerdings auch noch von einer Arbeit im Misch-Strom.

Im Gleichstrom arbeitet beispielsweise ein Dreifach-Verdampfkörper mit den Einzelkörpern I, II und III Fig. 75, wenn im Körper I die dünnste Lauge eingepumpt und die Heizkammer mit abgehendem oder frischem Dampf (früher stets mit Abdampf von 110 – 112° C) geheizt wird. Die Brütendämpfe von I heizen die Heizkammer des Körpers II und die eingedickte Lauge von I wird nach II periodisch oder kontinuirlich in bestimmten Mengen übergeführt. Die in II sich entwickelnden Brüten gehen in die Heizkammer des Körpers III, die noch mehr verdickten Laugen von II gehen periodisch oder kontinuirlich nach III. Aus dem Dampfraum des Körpers III saugen der Kondensator und die erwähnte Luftpumpe die Brüten fort, es entsteht Gasverdünn-

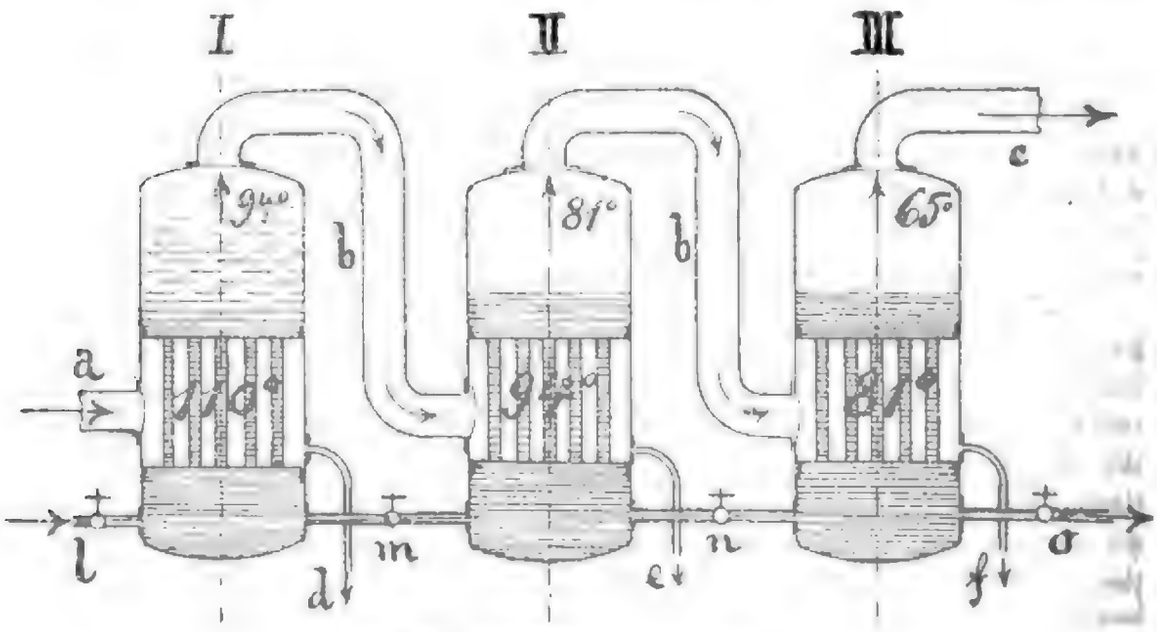


Fig. 75. Dreikörper-Verdampfer.

Digitized by Google

ung und Erniedrigung der Siedetemperaturen nicht nur in III, sondern auch auf die Körpern II und I zurückwirkend.

Im Gegenstrom arbeiten heisst, der Dampf, resp. die Brüten laufen im entgegengesetzten Sinne der Laugenbewegung. Es würde z. B. die Dünnlauge in den Körper I eintreten und durch II und III marschiren, während der Heizdampf in III eintritt, die in III entstehenden Brüten zur Heizung von II dienen, die in II sich bildenden Brüten nach I gehen. Vom oberen Dampfraum des Verdampfkörpers I werden die sich bildenden Brüten durch Kondensator und Luftpumpe abgesaugt.

Die Arbeit im Gegenstrom geht für unsere Natronzellstoffindustrien mit ihren dünnen Laugen gar nicht anzuwenden, da ein so starkes Schäumen der dünnen Laugen im Verdampfkörper I unter Vacuum eintreten würde, dass ein solches Arbeiten unmöglich erscheint.

Das Verdampfen im gemischten Strome (Gegenstrom mit Gleichstrom kombinirt) hat Schacht seit einigen Jahren mit Erfolg in Anwendung gebracht, um die Aufarbeitung der Ablaugen soweit wie nur irgend möglich in geschlossenem Körper vorzunehmen, und um die Verdampf-, resp. Trockenöfen zu beseitigen. Mittels gemischten Stromes, wobei Schacht die höchsten Temperaturen auf die dicksten Laugen und Mitteltemperaturen auf die dünnsten Laugen bringt, gelingt es die Ablaugen bis zur höchsten Dichte, bis zur Pechform in geschlossenen Körpern abzutreiben.

Abgesehen von den durch Schacht getroffenen vorteilhaften Neuerungen ist indes, wie schon hervorgehoben, heute noch die Regel, im Gleichstrom zu arbeiten, und zwar im ersten Körper mit etwa 100–112° C Temperatur, entsprechend 0,5 Atm. Ueberdruck Spannung anfangend und mit 62—65° C Temperatur im letzten Apparat unter Vacuum von etwa 0,75 Atm. unter dem Luftdruck (= 0,25 Atm. Absolutdruck) endigend.

Die Differenz zwischen den Temperaturen im ersten und letzten Körper nennt man das totale Temperaturgefälle. Dieses erreicht also in der Regel 110—65 = 45° C bis 112—62 = 50° C. Hat man einen Vierkörper-Verdampfer, so sucht man Temperaturen von 110, 95, 80 und 65 in den Körper I, II, III und IV zu erhalten und sagt, man arbeitet mit einem Temperaturgefälle von 15° C von Körper zu Körper.

Fig. 75 ist ein Dreikörper-Verdampfapparat schematisch dargestellt. Körper I wird durch Rohr a in seiner Heizkammer mit abgehendem Maschinendampf versorgt, derselbe hat 110° C, bei l tritt Dünnlauge zu und läuft in kontinuirlichem Strom durch alle drei Apparate, um bei o konzentrirt nach den Dicklaugenvorratsgefässen durch Pumpe oder Montejus mit Kompressor abgeführt zu werden. Aus den Heizkammern fliesst bei d reines Kondensationswasser, bei e und f die Brüten-Kondensate. Die Wärme des reinen Dampfkondensates aus Heizkammer I kann bei Verwendung zur Dampfkesselspeisung, die Brütenwärme durch Schaffung von warmem Wasser in einem Kühler nutzbar gemacht werden. Die weiten Rohre b besorgen die Ueberführung der Brütendämpfe von I nach II und II nach III. Das Rohr c führt die letzten Brüten in die Kondensationseinrichtungen, welche für Natronlaugeneindickung noch mit einer Luftpumpe ausgestattet sind. Die beobachteten Temperaturgefälle erkennt man an den eingeschriebenen Graden Celsius.

Machen wir uns einmal ein klares Bild über die Wirkungsweise eines Dreikörper-Verdampfapparates, der mit abgehendem Dampf von etwa 0,5 Atm. Ueberdruck = 110° C Temp. geheizt wird.

Zunächst ist zu erwähnen, dass es vorteilhaft ist, wo das angeht, den abgehenden Dampf einer Eincylinder-Betriebsmaschine ohne Kondensation zur Heizung der Verdampfstation zu benutzen, anstatt etwa eine Compoundbetriebsmaschine mit Kondensation anzulegen und zum Heizen der Verdampfstation frisch erzeugten Kesseldampf (vielleicht vorher reduzirt) zu verwenden. Eine norddeutsche Strohstofffabrik mit einer 90 PS. eff. Eincylinderdampfmaschine

Digitized by Google

6 Atm. Ü. Frischdampf, 0,5 Atm. Ü. Abdampf arbeitend, braucht stündlich à PS. 19 kg Dampf, also 90 . 19 = 1710 kg Dampf; rechnen wir davon 3% Dampf in den Leitungen verloren gehend, so bleiben 1660 kg Abdampf.

Bei Kondensation dieses Dampfes 110° C in Wasser von 110° C werden pro kg Dampf 529 WE als latente Wärme frei, also in der Verdampfstation werden nutzbar gemacht werden können 1660 . 529 = 878140 WE; dabei hat der Dampf vorher in der Dampfmaschine 90 PS. eff. geleistet.

Eine 90 PS. eff. Compound-Dampfmaschine mit Kondensator braucht à PS. und Stunde allerdings nur 10,5 kg Dampf gleicher Spannung, also die Maschine braucht zur Entwickelung der 90 PS. pro Stunde 90 . 10,5 = 945 kg Dampf.

Wenn wir für die Verdampfstation 6 Atm. Ü. Frischdampf in einer Menge zuführen, dass 878140 WE. frei werden, so ist zu erwähnen, dass 1 kg 6 Atm. Ü. Frischdampf 656,5 WE. Gesamtwärme, 1 kg Condensationswasser 110° C 111,5 WE. Flüssigkeitswärme enthält, dass also 1 kg Frischdampf 545 WE. der Verdampfstation zuführt. Für 878140 WE. sind $\frac{878140}{545}$ = 1611 kg von 6 Atm. Ü. Dampf nötig.

Man braucht also im letzten Falle 945 + 1611 = 2556 kg Dampf, arbeitet also um etwa 850 kg Dampf pro Stunde ungünstiger, als wenn man wie zuerst abgehenden Dampf benutzt.

Aus diesem Grunde hat man auch fast immer bis auf die erwähnte Ausnahme der Schacht'schen Arbeitsweise die Verdampfstationen mit abgehenden Maschinendämpfen geheizt.

Die thatsächliche Leistung einer Verdampfstation und die Erklärung der Wirkungsweise der Einzelapparate im Gleichstrom sei an einem Versuchsbeispiel erläutert, wie es Schacht dem Verfasser vor längerer Zeit mitteilte.

Eine Verdampfstation mit 3 Körpern (à 75 qm) von 225 qm Heizfläche bewältigt in 24stündigem Betriebe 100 cbm. Dünnlauge von 4½—6½° B und 50—60° C. Von 4166 l dieser Dünnlauge pro Stunde durch den Apparat geführt verbleiben 566 l Lauge von 28—30° B bei 60—65° C Temperatur.

Somit sind 3600 l Wasser pro Stunde oder pro Minute 60 l Wasser aus 69,43 l Dünnlauge verdampft. Es laufen aus der Heizkammer des Apparates I pro Minute 25 l Kondensationswasser ab, also sind in die Heizkammer 25 kg Dampf, mit 110° C Temperatur eingeführt. Es sind dabei frei geworden (s. Gl. auf S. 207 8. Zeile v. unten*) 25 . (607—0,708 t) = 25 . 529,2 = 13230 WE.

Die 69,43 l Lauge sind von 55 auf 94° C erwärmt, dazu sind rund 69,43 . 39 WE erforderlich = 2708 WE

Für die Verdampfung pro Minute bleiben frei = 10522 WE

diese verdampfen im I Körper

$$\frac{10522}{607-0{,}708 \,.\, 94} = 19{,}43 \text{ l}$$

Wasser. In den II Körper treten 69,43—19,43 = 50 l Lauge, deren Temperatur von 94 auf 81° abfällt, dadurch werden frei 50 . (94 - 81) = 650 WE ausser obigen 10522 WE bei Kondensation der Brüten aus I = 11172 WE frei werden; diese verdampfen im Apparat II

$$\frac{11172}{607-0{,}708 \,.\, 81} = 20{,}31 \text{ l}$$

Wasser.

In den III Körper treten pro Minute 50—20,31 = 29,69 l Lauge, deren Temperatur von 81 auf 65°, also um 16° C abfällt, dadurch werden 29,69 . 16 = 475 WE frei, welche den durch die Brüten überführten 11172 WE zugezählt werden müssen = 11647 WE, diese verdampfen wieder

$$\frac{41647}{607-07{,}08 \,.\, 65} = 20{,}75 \text{ l}$$

Wasser.

Diese Rechnung ergibt

* Dort muss es heissen:
$r = (607 - 0{,}708\ t)$ WE.

Digitized by Google

die Gesamtwasserverdampfung 19,43 + 20,32 + 20,75 = 60,5 l, was mit der Beobachtung der 60 l Verdampfung sehr genau übereinstimmt und für die Vorzüglichkeit des Apparates spricht.

Ist die Bestimmung des Heizdampfes 25 kg pro Minute genau, so hätte 1 kg Abdampf von 110° C 2,4 kg Wasser aus den Laugen verdampft.

1 qm Apparatheizfläche dickt pro Stunde $\frac{4166}{225}$ = 18,5 l Dünnlauge ein und verdampft 16 l Wasser.

Es interessirt noch die Höhe des Wärmedurchganges pro 1 qm Apparatheizfläche pro 1° Temperaturgefälle pro 1 Minute (der Wärmetransmissionskoëffizient) kennen zu lernen. Derselbe ist bei Apparat

I II II

$\frac{13230}{16.75} = 11{,}03$; $\frac{10521}{13.75} = 10{,}79$; $\frac{11172}{16.75} = 9{,}31$.

Freilich erscheint die Messung der nutzbar gemachten Wärme der Abgangsdämpfe insofern geschmeichelt, als es schwer fällt, das Kondensationswasser des Abdampfes aus der Heizkammer I ohne Verlust zu bestimmen. Es muss thatsächlich auch mehr Wärme als die bezeichnete vorhanden sein, da durch Leitung und Strahlung nicht unbedeutende Mengen Wärme verloren gehen. Immerhin dürfte, (wie sich Verfasser auch noch kürzlich 1901 in einer Strohstofffabrik überzeugte) in vorgeführtem Falle, wo 13230 WE pro Minute 783800 WE pro Stunde zur Verdampfung des Wassers aus 4166 l Lauge nutzbar werden sollen, der Abdampf der 90 PS. Eincylinder-Dampfmaschine (S. 212) mit seiner 1710.529 = 994590 WE latente Wärme genügen, um die Eindickarbeit von 4½—5½° B auf 28—32° B zu vollbringen.

Schacht stellte ferner die Resultate eines 6stündigen Versuches über Frischdampf- resp. Kohlenverbrauch einer ähnlichen im Gleichstrom arbeitenden Dreikörper-Verdampfstation, wo jeder Körper 100 qm Heizfläche hatte, wie folgt zusammen. Es wurden Dünnlaugen einer Strohstofffabrik eingedickt.

Ein Dampfkessel lieferte auf eine Stunde berechnet bei einer Verfeuerung von 713½ kg Braunkohle (4,64 fache Verdampfung, entsprechend 413¾ kg Steinkohle 8 facher Verdampfung) 3310 kg Dampf von 5,45 Atm. Ü.

Uebersicht der Vorgänge im Triple-Effet.

I Körper		II Körper		III Körper		Kondensator und Luftpumpe
Heizkammer	Steigraum	Heizkammer	Steigraum	Heizkammer	Steigraum	
Druck: 2,38 Atm. Temp.: 125° C lieferte 3310 l Wasser von 100° C	Druck: 0,95 Atm. Temp.: 117,5° C empfing 8653 l 5,2° Bé 50,7° C verdickte auf 5,43° Bé 76,4° C	Druck: 0,90 Atm. lieferte 3070 l Brüten 97,2° C	Druck: 0 Temp.: 101,15° C Lauge verdickte auf 11,2° Bé 84,15° C	Druck: 0 Temp.: 98 lieferte 2115 l Brüten 85° C	Unterdruck 56,8 cm Temp.: cre 60° C Es blieben 653 l Lauge 37° Bé 68° C	Oberflächen-Kondensator-Kühlwasser von 17¼° C Temperatur erwärmte sich auf 34° C. An flüssigen und dampfförmigen Brüten wurden noch entfernt 2815 l, als Wasser berechnet.

Daraus berechnet sich die latente Wärme 310 (607 − 0,708 . 125) = 1 760 000 WE. Mit dieser Wärme sind also 8000 l Brüten bei dreifacher Verdampfung unter Zuhilfe-

Digitized by Google

nahme von Kondensatoren und Luftpumpe verdampft. Mithin ergeben sich nachstehende Leistungen pro Stunde

1 qm Heizfläche des Triple-Effet: 28,84 l Laugeneindickung in 26,66 l Brüden, 2,18 Dicklauge
1 kg Braunkohle dickte ein: 12,06 l Lauge, verdampfte 11,22 l Wasser
1 kg Steinkohle dickte ein: 20,9 l Lauge, verdampfte 19,37 l Wasser
1 kg Dampf dickte ein: 2,61 l Lauge, verdampfte 2,41 l Wasser

Wir erkennen aus den Beispielen deutlich den Fortschritt durch Anwendung dieser Mehrfach-Verdampfer beim Eindicken dünner Ablaugen. Freilich muss berücksichtigt werden, dass solche Anlagen grosse Kapitalien kosten, und dass deren Verzinsung und Amortisation mit in Rechnung gezogen werden müssen. Aber man gewinnt auch nebenher viel warmes Wasser für die Fabrikation und bei rationeller Einrichtung viel Wärme durch gute Verbrennung der Dicklaugen.

Einen Ueberblick des Gesamtkohlenverbrauches für die Natronsalzregenerirung gewinnt man aus folgenden Angaben.

Eine grosse Strohstofffabrik gewinnt bei einer Jahresproduktion von nahezu 5000 t Strohstoff etwa 50 000 000 l Dünnlauge in 4½—5½° B Stärke und ergeben sich daraus etwa 5000000 l Dicklauge in 40° B Stärke bei 15° C gemessen. Sie verdampft die 45000000 l Wasser unter Aufwendung von etwa 4500 t Steinkohlen für die ganze Wiedergewinnung.

Die Einrichtung ist derart getroffen:

Der erste Verdampfer, aus Körper I und II bestehend, wird mit frischem Wasserdampf von 3 Atm. Ü. eines hinter dem Schmelz- und Eindickofen plazirten Wasserröhrenkessels geheizt, der sich in I und II entwickelnde Brütendampf heizt Verdampfkörper III, der hier entstehende Dampf heizt Verdampfkörper IV.

Der erwähnte Dampfkessel, der den Dampf von 3 Atm. Ü. für die Verdampfer I und II liefert, wird nur mit reinem Wasser und zwar in der Hauptsache mit dem Kondensationswasser aus den Heizkammern der Verdampfer I und II gespeist. Man hat es nach obigen Angaben soweit gebracht, mit Aufwand von 0,9 t Steinkohle auf 1 t gebleichten Strohstoff unter Mitausnützung des Heizwertes der organischen Bestandteile der Kocherablaugen und der Kocher-Abstossdampfwärme die Regenerirung der Natronsalze resp. die Herstellung der Sulfatschmelze aus 4½ bis 5½° B Strohablaugen durchzuführen.

Den Bau der Verdampfkörper betreffend, so haben sich im Laufe der Zeit dafür folgende allgemeine Regeln ergeben:

1) Die Heizfläche der Verdampfkörper sollte so gross wie möglich genommen werden, da die Schnelligkeit der Verdampfung dadurch bedingt wird.
2) Der über der siedenden Flüssigkeit verbleibende Dampfraum darf nicht zu klein sein, weil sonst ein Mitreissen von Schaum und Flüssigkeit eintritt.
3) Die Verbindungsröhren vom Dampfraum der Körper zur Heizkammer des folgenden Körpers müssen recht weit sein, damit der Dampfstrom eine geringe Geschwindigkeit erhält, wodurch das Mitreissen von Flüssigkeit entfällt.
4) Wenn nötig müssen zwischen den Einzelkörpern und zwischen dem letzten Körper und der Kondensationseinrichtung besondere Apparate eingeschaltet werden, welche mitgerissene Laugenteile absondern, ansammeln und zurückleiten.
5) Die Verdampfkörper sowie die weiten Rohrleitungen und die event eingeschalteten besonderen Appatate müssen mit möglichst wirksamer Wärmeschutzmasse bekleidet werden.

In wieweit diese Regeln für Eindicken von Natronlaugen eingehalten sind, wird im Folgenden an bewährten Einrichtungen gezeigt.

Bauart der Mehrkörper-Verdampfstationen.

In der Natronzellstoffindustrie haben wie schon bemerkt, sowohl die stehenden

Digitized by Google

a

ls auch die liegenden Mehrkörper-Verdampfer Eingang gefunden und haben beide Systeme Vor- und Nachteile aufzuweisen. Den Hauptvorteil einer grossen Kohlenersparnis haben beide Systeme gemein.

Die stehenden Mehrkörper-Verdampfer
(System Robert),

welche bei uns in Deutschland mehr Verbreitung als die liegenden fanden, gaben im Betriebe bei Verarbeitung von Dünnlaugen zunächst zu einer starken und lästigen Schaumbildung Veranlassung. Das Schäumen veranlasst Laugenverluste, Verschmutzung der Heizfläche und des Kondensators, infolge davon nicht genügendes Ausnützen der Heizkörper und mannigfache Betriebsstörungen. Einige Abhilfe schafften die sog. Rieselkörper, deren Prinzip auf einem Berieseln langer Heizrohre in verhältnismässig hohen Körpern beruht. Diese Rieselkörper wurden von den Metallwerken vorm. J. Aders in Neustadt-Magdeburg, Hallström-Nienburg, Haacke & Schallehn-Magdeburg etc. etc. eingeführt. Die Rieselkörper arbeiten in der That schaumfrei, aber das völlige und gleichmässige Berieseln der Rohre ist schwierig und diese Apparate neigen stark zu Inkrustationen der Rohre, was ihre Leistung bedeutend herabmindert. Man hat daher die Anwendung der Rieselkörper vielfach wieder aufgegeben, besonders nachdem andere bessere, wenig Schaum bildende Körper von Heckmann-Berlin und Neubäcker-Danzig auf den Markt gekommen sind.

Den im Körper I aus den Dünnlaugen sich massenhaft bildenden Schaum im Moment des Entstehens zu zerstören, eine energische Zirkulation im Apparate zu erzwingen, dadurch sämtliche Verluste und Betriebsschwierigkeiten zu vermeiden, volle Befüllung und Ausnutzung der Heizflächen zu ermöglichen und die Heizflächen nach Möglichkeit von angesetztem Schlamm frei zu halten, ist der Zweck der neuen Apparate von Paul Neubäcker, Danzig. D. R. P. 110972.

Fig. 76 zeigt, dass Neubäcker im Dampfraum seiner Apparate einen Zwischenboden

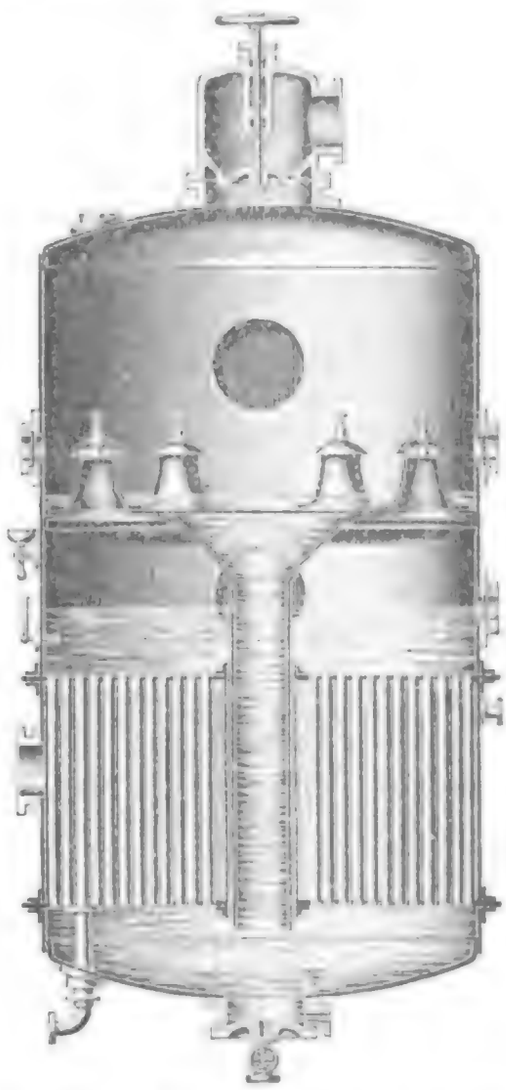


Fig. 76. P. Neubäcker. D. R. P. 110 972.

(auch Schaumplatte genannt) anordnet, der durch ein Einhängerohr mit dem Flüssigkeitsraum unten in Verbindung steht.

Mehrere durch Ventilteller besonderer Konstruktion abgeschlossene Stutzen führen von diesem Boden nach oben.

Bei eintretender Verdampfung werden zunächst die entstehenden Dämpfe durch den Zwischenboden so lange am Entweichen gehindert, bis der allmählig sich steigernde Druck genügt, um die Ventilteller zu heben.

In diesem Augenblick treten die Dämpfe aus dem Dampfraum unter dem Zwischenboden in den Dampfraum über demselben. die Dampfblasen expandiren hierbei um Federspannung der Ventile, die Schaumbläschen platzen, die frei werdenden Dämpfe entweichen nach oben, die Flüssigkeitsteilchen fallen in Tropfenform nieder

Digitized by Google

und fliessen durch das Einhängerohr zum Flüssigkeitsraum des Apparates zurück.

Da sämtliche Schaumbläschen diese Expansion durchmachen müssen, so ist die Wirkung eine vollständige, die Schaumbläschen werden sämtlich zerteilt.

Je mehr Schaum die Laugen entwickeln, um so mehr Flüssigkeit wird bei der Expansion der Schaumbläschen abgeschleudert und um so stärker wird die Zirkulation.

In den Vereinigten Strohstoff-Fabriken in Coswig i. S. beispielsweise war diese Cirkulation so gross, dass das Einhängerohr von 350 mm l. W. die abgeschleuderte Flüssigkeit nicht zu fassen vermochte.

In der Altdamm-Stahlhammer Holzzellstoff und Papierindustrie Altdamm wurden die beiden ersten Körper eines Quadruple-Effets nach dem Patent Neubäcker umgebaut, und die Verdampfleistung ist dort nach dem Umbau fast auf das Doppelte gestiegen, der Schaum hat sich auch aus den Ablaugen verloren, welche bei Verarbeitung ganz nasser Hölzer resultirten. Die Kondenswässer aus sämtlichen Apparaten laufen vollständig klar und ohne Beimengungen von Laugen ab.

Die dem Verfasser vorliegenden Zeugnisse der Direktion einer Strohstoff- und dem Oberingenieur einer Holzzellstoff-Fabrik bestätigen in vollem Umfange das oben Gesagte. Nach Einbau der Neubäckerschen Schaumplatte ist der früher störende Verluste mit sich bringende Schaum gänzlich beseitigt und ein rationelles Verschaffen auch dünner Laugen ermöglicht. Bei Vierkörper-Verdampfapparaten (Quadruple-Effet) hat sich der Einbau in den zwei ersten Körpern sehr gut bewährt.

Mit dem Bau von Verdampfapparaten für Zellstofflaugen beschäftigen sich in Deutschland und im Auslande mehrere grössere und kleinere Firmen.

Genannter Ingenieur Paul Neubäcker besitzt in Danzig eine Kupferschmiede und Apparate-Bauanstalt und fertigt diese Apparate.

In entgegenkommender Weise stellten ferner die Metallwerke vormals J. Aders A.-G. Neustadt-Magdeburg nachfolgenden Plan einer Triple-Effet-Anlage zur Verfügung.

Taf. 77 Fig. 1—2 auf S. 217 zeigt den Dreikörper-Verdampfapparat im Aufriss mit teilweisen Schnitten und Grundriss.

Beim Projekt war angenommen, dass in 24 Stunden 110 cbm Dünnlauge von 12 ° Bé auf 30 ° Bé einzudicken, oder etwa 66 cbm Wasser zu verdampfen sind.*

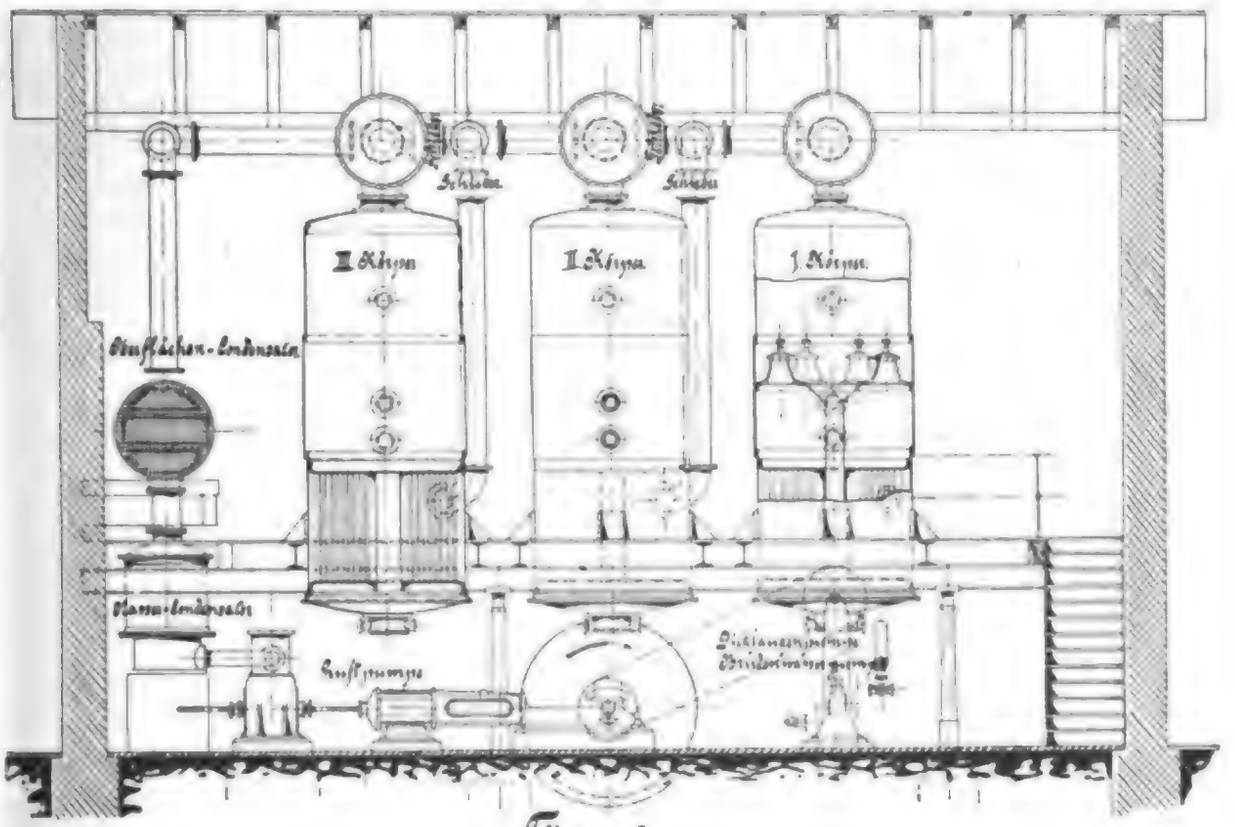
Beschreibung des J. Aders'schen Apparates.

Der Apparat besteht aus 3 auf einer Tribüne montirten Verdampfkörpern, jeder 2100 mm Durchmesser und 135 qm Heizfläche in Stahlröhren. Jeder einzelne Körper besteht aus einem unten befindlichen Röhrenkörper, der Heizkammer, und aus einem darüber befindlichen cylindrischen Raum, dem Kochraum. Der Apparat arbeitet in der Weise, dass dem I Körper Maschinenabdampf oder direkter Kesseldampf zugeführt wird. Mit dem im Laugenraum dieses Körpers sich bildenden Brütendampf wird der zweite Körper geheizt und mit dem Brütendampf des II Körpers der III Körper. Die Brütenleitung, welche die einzelnen Körper verbindet, ist so eingerichtet, dass man beliebig einen Körper ausschalten (behufs Reinigung) und mit den andern beiden Körpern weiter arbeiten kann. Um ein Ueberreissen der Lauge zu verhüten, ist über jedem Körper noch ein sogenannter Uebersteiger mit Lauge-Rückleitung angebracht. Im I Körper ist ausserdem die Neubäckersche Vorrichtung zur Verhütung des Ueberschäumens vorgesehen. Vom letzten Körper geht der Brütendampf nach dem Oberflächenkondensator. Dieser ist als Gegenstrom-Apparat so eingerichtet, dass die Brüten und das Kühlwasser einen dreifachen Weg durch den Kondensator machen müssen, und zwar der rationellen Ausnutzung des Wassers wegen, in entgegensetzter Richtung. Von dem Oberflächenkondensator geht der noch nicht kondensirte Brüten nach dem nassen Kondensator, wo der

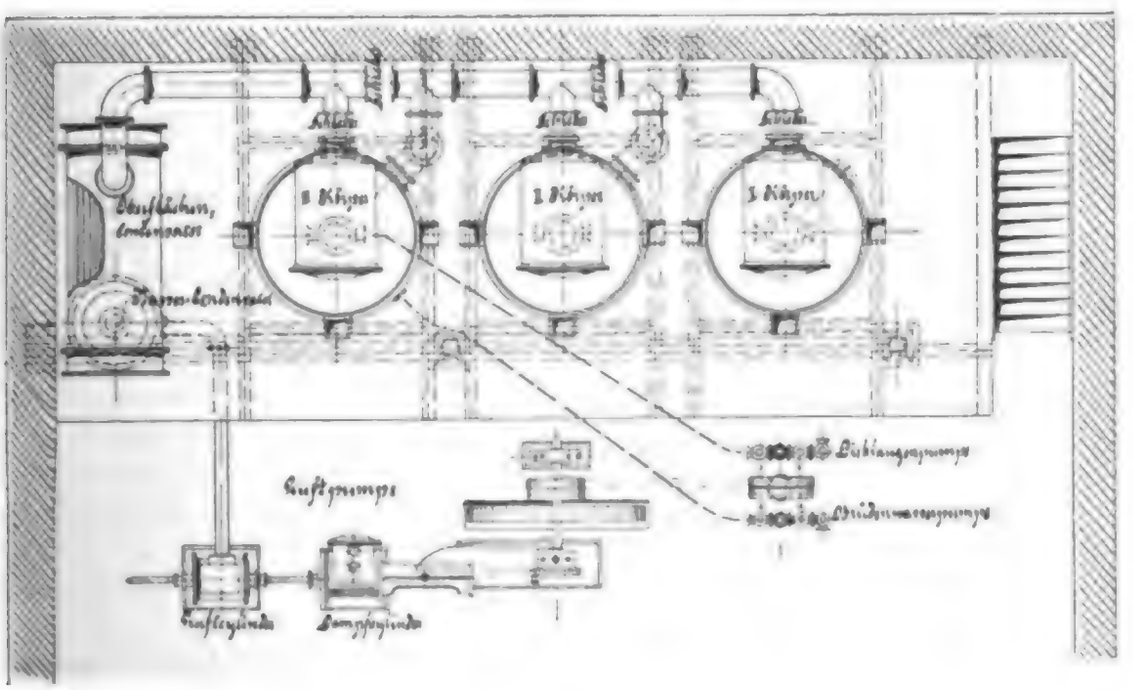
* Nebenbei sei erwähnt, dass aus den verbleibenden 44 cbm Dicklauge 30° B durch einen rotirenden Ofen (wird später besprochen) 83440 kg Wasser verdampft werden sollen.

Digitized by Google

Figur 1.



Figur 2.



Taf. 77. J. Adere. Verdampfstation.

Digitized by Google

letzte Rest niedergeschlagen wird. Condenswasser, Einspritzwasser und die nicht kondensirbaren Gase werden von hier durch eine nasse Luftpumpe abgesaugt. Diese Luftpumpe ist direkt mit der Kolbenstange der Dampfmaschine gekuppelt. Die Dampfmaschine treibt durch Riemenübertragung gleichzeitig die Kondenswasser- und die Laugenpumpe.

Die Metallwerke vorm. J. Aders A.-G. hat als erste Anlage vor 12 Jahren den Dreikörper-Verdampfer in der Zellstofffabrik Altdamm b. Stettin geliefert, derselbe ist noch heute im Betriebe; diesem folgten weitere Anlagen in Tännicht, Rheindürckheim, Dohna, Stahlhammer, Wolfach, Gernsbach, Königstein in Sachsen u. a. m.; ferner für das Ausland Grycksbo und Skutskär in Schweden, sowie Moss in Norwegen.

Alle diese Anlagen wurden stets mit dem für die zeitweiligen Zwecke besonders geeigneten Nebenapparate wie Luftpumpen, Laugen und Brütenpumpen, Kondensatoren, etc. ausgerüstet.

Die Maschinenfabrik Hallström in Nienburg a. d. Saale hat ebenfalls eine Anzahl Verdampfanlagen für die Zellstofffabrikation ausgeführt.

Die in Deutschland in Betrieb befindlichen von J. Aders in Magdeburg u. a. gebauten Verdampfstationen haben drei oder vier stehende Körper mit verschiedenen, den gewünschten Leistungen entsprechenden Heizflächengrössen.

Zu den früher gegebenen Beispielen der Leistung stehender Verdampfkörper S. 212 bis 214 sei noch folgendes, auch aus der Praxis stammende gefügt.

Eine Strohstofffabrik hat vier Verdampfkörper in Thätigkeit, jeder etwa 40 qm Heizfläche zu zwei Zweikörper-Verdampfern à 80 qm Heizfläche gekuppelt. Es wird Abdampf von 0,75 Atm. Ü. als Heizdampf benutzt und 145—150 cbm Lauge von 5 bis 6° Bé werden auf 25/26 bis 30° Bé im Gleichstrom eingedickt. Man erreicht ein Temperaturgefälle von 38—40° C und arbeitet mit drei gekuppelten Körpern ungünstiger.

Die Tab. XI S. 101 zu Grunde gelegt, leisten die beiden Double-Effets etwa 123 cbm Wasserverdampfung, einer derselben 61,5 cbm = 61500 l Wasser in 24 Stunden oder 2562½ l in 1 Stunde. Es werden also 32½ l Wasser in einer Stunde pro 1 qm Heizfläche der Apparate aus den Ablaugen verdampft. Die Kondenswasser der Körper I werden durch Kondenstöpfe selbstthätig aus denselben entfernt, die Kondensate aus den Körpern II werden durch eine Brütenpumpe abgesaugt. Diese Leistung erscheint gegen die auf S. 212 mitgeteilte $\frac{60 \cdot 60}{225} = 16$ l Wasserverdampfung à qm Heizfläche und Stunde sehr günstig, sie übersteigt sogar noch die S. 223/14 mitgeteilte 26⅔ l um 5⅔ l, trotzdem Dampf von 2,38 Atm. Ü. dort zur Anwendung kam.

Verfasser muss die Frage, ob für Strohlaugen der Double-Effet vielleicht günstiger arbeitet, als der Triple-Effet (S. 212 und 213), oder ob andere Umstände in den angeführten Fällen die Ursache waren, offen lassen. Es scheint besonders auf die Zirkulation der Lauge im Apparat anzukommen, die von der Konstruktion des Verdampfers bedingt wird. Das Temperaturgefälle spielt ja jedenfalls auch eine wichtige Rolle.

In England sind ebenfalls stehende Vierkörper-Verdampfer, vielfach nach Patent Chapman in Thätigkeit. Chapmans Patente stammen aus den Jahren 1888 und 1892 und beziehen sich auf Selbstregulirung der Saftstände und auf die Verdampfarbeit.

Aus einem Kostenanschlag von 1892 und Annoncen der 90er Jahre erfährt man folgende Einzelheiten.

Die Anlage besteht aus:

1 Dampfkessel mit Armatur,
1 Kesselspeisepumpe für Wasser,
1 Kesselspeisepumpe für Sodarohlauge,
1 Vierkörper-Verdampfer selbstregulirbar (Patente von 1888 und 1892) zusammen 446 qm,
1 horizontaler Oberflächenkondensator,
1 Luftpumpe,
1 Kühlwasserpumpe,
1 Heisswasser (Condensat) -Pumpe,
1 Extraktionsapparat mit selbstthätigen

Digitized by Google

Ventilen und Pumpe, die Dicklauge in den Ofen zu schaffen,
Alle Rohrleitungen und Verbindungsstücke.

Das Gewicht wird auf 142250 kg, der Preis auf 70000 M. ab England angegeben.

Die Leistungsfähigkeit wird auf etwa 680000 l Stroh- und Espartolaugen-Eindickung in sechs Arbeitstagen angegeben.

Nach Annoncen in englischen Blättern sollen sich Ablaugen von 3½° Twaddle (ungefähr 2¼° Bé) noch mit Vorteil im Chapman-Apparat eindicken lassen.

Mit 1 t Kohle sollen 37 t Wasser mit dem Apparat zur Verdampfung kommen und die Wärme dieser 37 t destillirten Wassers (der Kondensate!) noch ausnützbar sein.

Auf 1 Tonne wiedergewonnener Soda brauchte man alles in allem nur 0,525 Tonnen Kohle.

Es wird in Zeugnissen besonders lobend hervorgehoben, dass der Apparat sich selbst regulirt und nicht ansetzt oder sich verstopft.

Die Maschinenfabrik Tawatt Preston & Comp. in Liverpool führt Chapman-Anlagen aus.

In Deutschland hat man die stehenden Verdampfkörper durch mancherlei Veränderungen zu höherer und vollkommenerer Leistungsfähigkeit zu bringen gesucht.

So will Victor Lwowski-Halle D. R. P. 82755 durch geneigt angeordnete Siederohrböden Fig. 77 und der Siederohre eine lebhaftere Zirkulation der Laugen und erhöhte Verdampfung erzielen.

Durch die geneigte Lage der Rohrböden ist es ferner möglich, die leichteren Gase der Brütendämpfe (Ammoniak u. dgl.) am höchsten Punkte A und die flüssigen Brütenkondensate am tiefsten Punkte N. der Heizkammer abzuführen.

Dr. H. Classen verbesserte anfangs der 90er Jahre die Leistungsfähigkeit stehender Verdampfapparate durch Einhängen von hohlen Eisenrohren oder massiven Eisen- oder Holzstangen in die vertikalen Rohre der Einzelverdampfkörper. Für Eindicken von Zuckersäften haben sich Holzstangen gut bewährt. Die auf 25 ja 30% erhöht angegebene Leistung erklärt sich

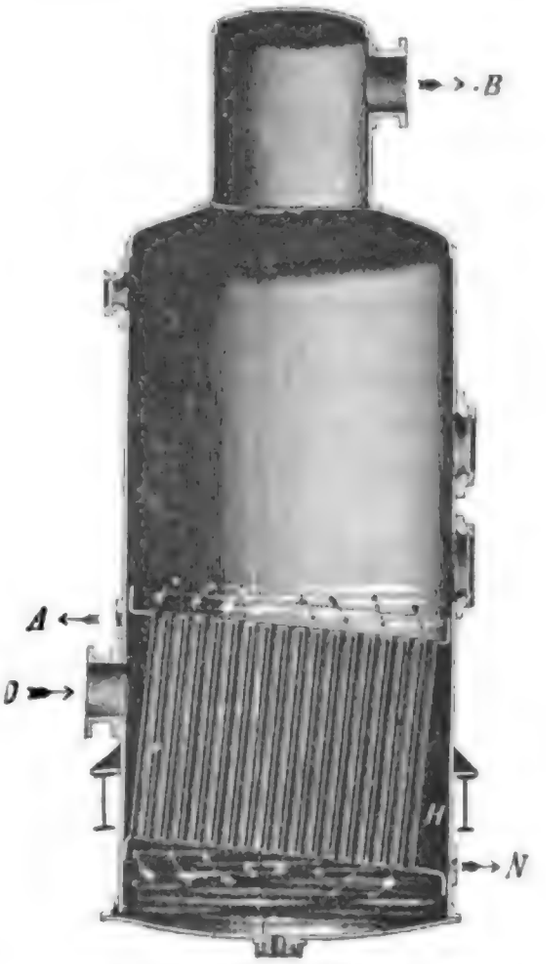


Fig. 78. V. Lwowski. Verdampfapparat.

aus der Verengung des Querschnittes der Röhren und dadurch erhöhte Geschwindigkeit der Saftbewegung.

Ein Heizrohr von 45 mm l. Durchm. hat einen Querschnitt von 15,90 cm; hängt man durch die ganze Länge des Rohres reichend eine Holzstange von 35 mm Durchmesser, so wird der freie Querschnitt = 15,9−9,6 = 6,3 qm, die Geschwindigkeit des Saftes wird $\frac{15,9}{6,3}$ = 2½ mal so gross werden, wenn man annimmt, dass das pro Zeiteinheit bewegte Flüssigkeitsvolumen auch bei Verengung der Rohrquerschnitte dasselbe bleibt, was wirklich der Fall zu sein scheint, wenigstens annähernd.

Damit die Holzstäbe centrisch im Rohre sitzen bleiben, schlägt man an mehreren Stellen auf die ganze Länge der Stangen Stifte, deren Länge dem lichten Durchmesser der Rohre entspricht, und je einen längeren

Stift oben und unten durch die aus den Rohren etwas vorstehenden Stangenenden.

Es hat sich ergeben, dass diese Einhängestangen nur in den ersten Verdampfkörpern mit den Dünnsäften von Wirkung sind. Die Geschwindigkeit der Dicksäfte zu erhöhen, ist nicht nötig, da sie ohnehin unter Luftleere wegen starker Dampfentwickelung gross ist. Die Geschwindigkeitsvergrösserung könnte sogar bei Dicksäften schädlich werden, indem ein Verspritzen der Flüssigkeit zu befürchten steht.

Sind in den Apparaten grössere Zirkulationsrohre für Rückleitung der Säfte besonders vorgesehen, so kann man alle Heizrohre mit solchen Stäben versehen. Fehlen die Zirkulationsrohre, so empfiehlt es sich, nur $^2/_3$ der Heizrohre aussen herum mit Stäben zu versehen.

Bei einem Dreikörper-Verdampfapparat 150 - 90—90 qm Heizfläche wurde durch Einhängen der Stäbe in den ersten Körper die Leistung um etwa $^1/_3$ erhöht.

In Frankreich hat man der Anwendung dieser Einhängerohre besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Dureau schlug emaillirte Eisenstäbe zum Einhängen in die Heizrohre vor und erhöhte die Leistung der Verdampfapparate um fast 25 %.

Lachaux vergrössert mit der Verengung des Querschnittes gleichzeitig die Heizfläche der Verdampfapparate, indem er doppelwandige Rohre herstellt, deren äusserer Mantel von aussen und deren innerer Mantel von innen geheizt wird.

Für unsere Natronlaugen dürften Eisenrohre oder Eisenstäbe statt Holz Verwendung finden müssen. Jedenfalls verdient die durch diese Einhänger von mehreren Seiten berichtete Erhöhung der Leistung der Verdampfapparate für Zuckersäfte auch die Aufmerksamkeit der Zellstofffabrikanten, welche mit stehenden Verdampfern arbeiten.

Zu den stehenden Verdampfapparaten gehört auch

Der Rieselapparat von Ingenieur J. Schwager*

D. R. P. 53043, 55453, 58599.

Man macht den stehenden Apparaten zum Vorwurf, dass die Höhe der Flüssigkeit, welche zu verdampfen ist, die Verdampfung erschwere und gibt als Vorzug der liegenden Apparate, wie wir später nochmals sehen werden, an, dass die Flüssigkeitsschicht in diesen viel niederer ausfalle, als in den stehenden.

Schwager wählt nun für seinen Apparat das stehende System, wendet aber durch Heizung der Rohre von innen und Berieselung der Rohre mit Lauge von aussen eine verschwindend kleine Höhe der Flüssigkeitsschicht an.

Die Verdampfung muss sich also hier unter sehr günstigen Bedingungen vollziehen. Vor allem ist hervorzuheben, dass im Schwager'schen Rieselapparat kein Schaum entsteht. Es ist selbstverständlich auch bei Anwendung dieses Systems möglich, den Apparat aus zwei, drei oder mehr Körpern zusammenzusetzen u. es haben sich die Schwager'schen Mehrkörper-Verdampfer seit einer Reihe von Jahren in der Strohstofffabrik Göritzhain bei Cossen in Sachsen und an anderen Orten gut bewährt.

Das Prinzip der Wirkungsweise der Rieselkörper und deren Bauart ist aus der Skizze Fig. 79 (s. S. 221) zu ersehen.

Ein topfähnliches rundes Gefäss hat oberhalb U und unterhalb O zwei Rohrböden, welche durch Rohre R verbunden sind. An die obere Rohrwand schliesst sich eine Kammer K, welche in einiger Entfernung um die Rohre herum in ihrem horizontalen Boden Stutzen H trägt. Bei A tritt die einzudickende Lauge durch einen Stutzen auf diesen inneren Boden. Das Blech J bewirkt ein ruhiges Einströmen und verhindert ein Verspritzen der Lauge. Ueber die oberen in einer genau horizontalen Ebene liegenden Ränder der Stutzen H fliesst in dünner Schicht die Lauge von aussen an den Rohren hinab, dabei findet eine starke Verdampfung statt, die einge-

* Adresse: Berlin S. W. 46 Hallesche Strasse Nro. 7.

Digitized by Google

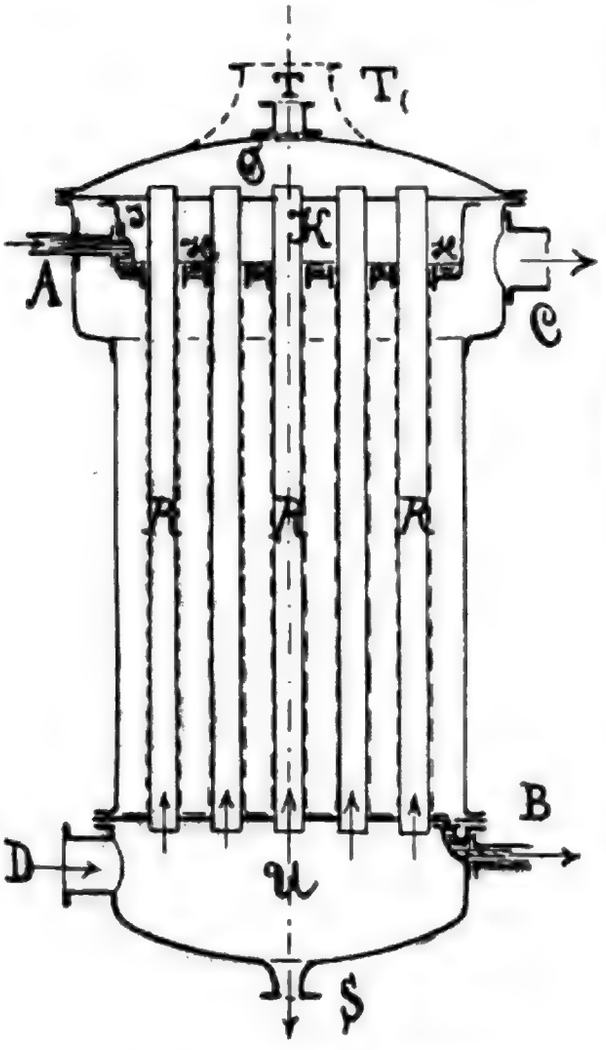


Fig. 79. Schwagers Rieselapparat.

dickte Lauge fliesst von B aus einer Pumpe zu und wird durch diese in die gleiche Kammer des weiteren Apparates gehoben.

Die Heizung der Rohre geschieht von der unteren Kammer U aus, indem Dampf Brüten oder Feuerluft des Ofens durch den weiten Stutzen D eintritt, der Rest des Dampfes oder Brütens wird durch Stutzen T, an welchen sich ein Ventil schliesst, abgeleitet. Wird Heissluft verwendet, so gehen die abgekühlten Heizgase durch den weiten Stutzen T1 in den Schornstein weiter. Durch Stutzen S werden die Kondensate aus der Kammer U abgeleitet. Die aus den Laugen entstehenden Brüten werden durch den Stutzen C und entsprechende Rohrverbindungen in die untere Kammer U eines weiteren ebenso konstruirten Apparates geleitet, um zur Heizung resp. zur Verdampfung der Laugen in diesem zu dienen.

Statt der mehrfachen Hintereinanderfolge mehrerer Rieselapparate hat Schwager neuerdings auch mehrstufige Verdampfungs-Anlagen nach bekanntem stehendem Heizrohrsystem mit Zirkulationsvorrichtung D. R. P. 115 256 und anschliessendem Rieselapparat, der zugleich Verdampfer und Kondensator ist, konstruirt. Fig. 80 (umstehende Seite 222) gibt die Darstellung einer solchen

Fünfstufigen Verdampf-Anlage von Schwager.

Den ersten 4 Verdampfern mit stehendem Heizrohrsystem ist die patentirte Zirkulationsvorrichtung eingebaut, vermöge welcher die einzudampfende Lauge durch den Zwischenraum des zentralen Doppelwandungsrohres eintritt, die Innenwand dieses Zentralrohres kühlt und den Auftrieb durch die einzelnen Heizrohre selbstthätig unterstützt, während die Kühlung des Centralrohres den Abtrieb der beheizten Flüssigkeit begünstigt. An die vier stehenden Verdampfer dieses Systems schliesst ein Rieselapparat Schwagers an, welcher gleichzeitig als Verdunster und als Kondensator wirkt und daher kostenlos eine fünfte Verdampfungsstufe liefert. In der Zeichnung ist der Apparat in der Form dargestellt, dass der dem vierten Verdampf-Körper oben abziehende Abdampf dem Riesel-Apparat unten eingeleitet wird, die Rieselrohre im Innern aufsteigend durchströmt, an diese seine Dampfwärme abgibt und dadurch kondensirt wird. Die Kondensation wird dadurch beschleunigt, dass die von innen mit Dampf beschickten Rohre aussen mit Flüssigkeit berieselt und gleichzeitig einem Luftstrom ausgesetzt werden, welcher stark genug bemessen sein muss, um soviel Wasserdunst aufnehmen zu können, dass die Verdunstungswärme und die zur Erhöhung der Lufttemperatur verbrauchte Wärme zusammengenommen der Dampfwärme entspricht, welche der Dampf bei seiner Kondensation an das Innere der Rohre abzugeben hat. An die Luftkammer, welche oberhalb des oberen Rohrbodens durch das Innere der Rieselrohre verbunden ist, schliesst eine

Digitized by Google

Rohrleitung an, welche zur Luftpumpe führt und die in dem Dampf enthaltenen nicht kondensablen Gase und die durch Undichtheiten eintretende atmosphärische Luft zur Luftpumpe ableitet, welch letztere natürlich gross genug bemessen sein muss, um diese Gasmengen fortgesetzt dem Apparat abzusaugen. Diese Luftpumpe kann um mehr als ein Drittel kleiner sein, als sie sein müsste, wenn Kondensation des Dampfes auf nassem Wege (also durch Einspritzung) erfolgte; bei gleich grosser Luftpumpe würde dieselbe bei gleicher Arbeit ein entsprechend höheres Vacuum ergeben.

Nach der Zeichnung wird der Luftstrom durch einen Ventilator erzeugt, welcher dem Innern der Fabrikräume warme Luft absaugt, also zugleich diese Räume ventilirt. Dabei besteht der Vorteil der nützlichen Verwendung der Fabrikluftwärme; denn je wärmer der Luftstrom ist, welcher die Rieselflächen bestreicht, um so mehr Wasserdunst nimmt er auf und um so mehr wird auch die Kondensation im Innern der Rohre beschleunigt.

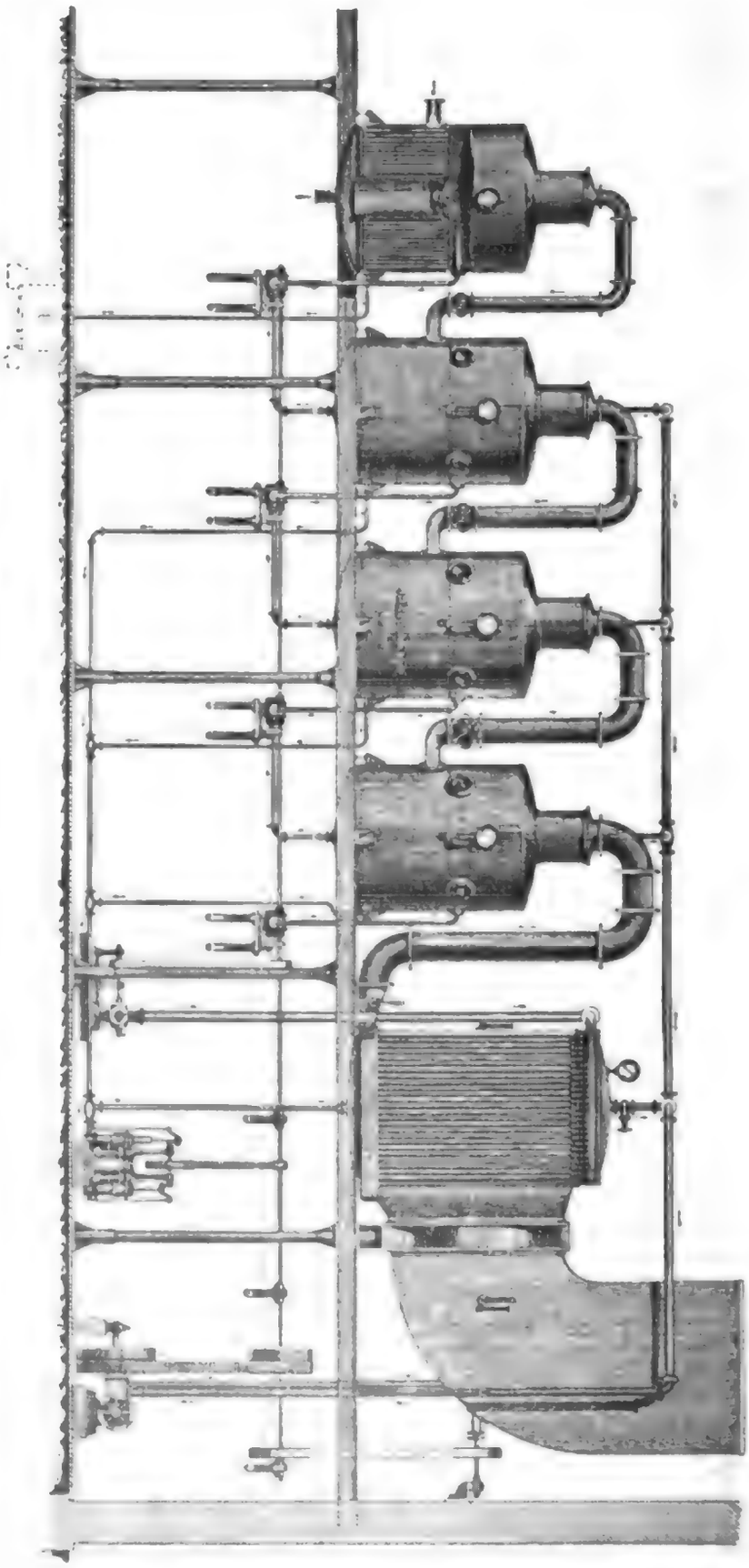


Fig. 80. Fünfstufige Verdampf-Anlage von J. Schwager, Berlin.

Das Eigenartige an dieser Anlage aber besteht darin, dass als Rieselflüssigkeit nicht Wasser, sondern Lauge benutzt wird, und dass durch die Verdunstung des Wassers aus der Lauge, welche die Aufnahme der Dampfwärme einerseits und die

Digitized by Google

Einwirkung der Luft andererseits veranlasst, zugleich eine der Wasserabgabe entsprechende Eindickung der Riesellauge bewirkt wird, so dass in der That eine fünfte Verdampfungsstufe dadurch erreicht wird, dass der Kondensator zugleich als Verdunster wirkt und zu dem Zweck mit Lauge beschickt wird.

Man kann nun den Kondensator aber auch über Dach aufstellen und auf diese Weise den Ventilator und dessen Betriebskraft vollständig sparen.

Der Kondensator kann natürlich an jede beliebige Verdampfanlage anschliessen, möge dieselbe ein- oder mehrstufig die Wärme wieder benutzen.

Auch können die Verdampfapparate jede beliebig andere als die hier beschriebene Einrichtung haben; selbstredend kann jeder dieser Verdampf-Apparate auch wiederum ein Rieseler sein.

Die Zeichnung bringt noch eine besondere Einrichtung zur Anschauung, vermöge welcher die Lauge grösster Dichte mit dem Dampf höchster Spannung beheizt wird.

Bei den bestehenden Verdampf-Anlagen hat man zwar lange schon erkannt, dass die übliche Anordnung, vermöge welcher die dünne Lauge mit dem höchstgespannten Dampf und die zunehmend dickere Lauge mit Dampf abnehmender Spannung und Temperatur beheizt wird, nicht genügt, die Lauge bis zu der Dichte einzudampfen, welche für die Beschickung des Laugen-Ofens vorteilhaft ist. Infolgedessen hat man zu der Aushilfe gegriffen, die dicke Lauge mit hochgespanntem Dampf in besonderen Apparaten weiter einzudampfen, wobei natürlich die Dampfwärme ungenügend ausgenutzt wird.

Bei der vorliegenden Anordnung wird die Dampfwärme des sämtlichen Heizdampfes fünfstufig (also fünffach) ausgenützt.

Man könnte nun einwenden, dass bei dieser Anwendung ein paar Pumpen mehr erforderlich sind, welche die Lauge von einem zum anderen Körper fördern; darauf ist zu erwidern, dass aller Kraftaufwand, von den Teilen, in welchen die Dampfwärme wie hier zu Heizzwecken wieder benutzt wird, nur mit höchstens $^1/_5$ in Anrechnung zu bringen ist, während der Vorteil der beschriebenen Anordnung ungleich grösser ist; es sei aber nochmals hervorgehoben, dass die Vorteile der Rieselkondensation mit der Verdunstung der Lauge im Anschluss an jedes beliebige Verdampfsystem genützt werden können, und dass diese Vorteile um so grösser sind, je kleiner die Zahl der Verdampfungsstufen der angeschlossenen Anlage ist.

Die liegenden Verdampfapparate.

Sie unterscheiden sich von den vorbesprochenen stehenden Apparaten durch die horizontale Anordnung der Heizrohre. Die ältesten Apparate liegender Konstruktion waren ähnlich den Lokomotiv- oder Lokomobilkesseln konstruirt.

Ein liegender Cylinderkessel mit horizontalen Heizrohren durchzogen, ist rechts und links mit Dampfkammern versehen Im Cylinderkessel um die Rohre herum befinden sich die Säfte oder Laugen, in den Rohren selbst der Heizdampf.

Bei Anwendung dieser Apparate ist man mit der Länge der Heizrohre unbeschränkt, was bei den stehenden nicht der Fall ist, wo die Länge der Heizrohre 1 m nicht viel übersteigt. Ein weiterer Vorteil der liegenden Apparate ist der, dass die Höhe der Laugenschicht niederer als bei den stehenden ausfällt, besonders wenn man, wie vor Jahrzehnten schon F. Wellner und H. Jelinek D. R. P. 6958, den Verdampfapparat kofferähnlich gestaltet und Rohre und Flüssigkeit nur im unteren flachen Teile des Apparates anordnet. Die Erfinder erreichten, dass die Flüssigkeitsschicht nicht höher als 500 bis 600 mm stieg. Auf diese Art werden die bei der Heizung sich entwickelnden Dämpfe das Gewicht der niederen Laugenschichten leichter überwinden, ausserdem finden die beim Kochen mit aufgerissenen Flüssigkeitsteilchen in dem grossen Dampfraum Gelegenheit, in die Flüssigkeit zurückzufallen. Es können 2 und mehr dieser Apparate selbstverständlich zu einer Verdampfstation kombinirt werden.

Digitized by Google

Fig. 81. Innenpfannen-Verdampfapparat (Längsschnitt.)

Fig. 82. Innenpfannen-Verdampfapparat (Querschnitt.)

Innenpfannen-Verdampfapparat D. R. P. Müller Nr. 30677 Kl. 89.

Fig. 81 und Fig. 82 S. 224 zeigen einen Längsschnitt und einen Querschnitt eines dieses vorteilhaft verbesserten Apparates von der diese Apparate ausführenden Firma Fr. Rassmuss, Techn. Geschäft, Magdeburg. Eine mir freundlichst zugesandte Schrift dieser Firma sagt über den Apparat wörtlich:

Die Anzahl der in dem Apparate angeordneten Pfannen beträgt je nach der Menge des zu verdampfenden Saftes drei oder mehr und kann der Saftspiegel jeder einzelnen Pfanne durch seitlich angebrachte Schaugläser stets genau beobachtet werden.

Der Saft wird zunächst der oberen Pfanne zugeführt u. fliesst von hier in der Richtung der Pfeile in die unteren. Dieser Saftlauf erfolgt völlig selbstthätig durch ausserhalb angeordnete Ueberlauftöpfe derart, dass sämtliche Heizrohre stets mit einer schwachen Saftschicht bedeckt sind.

Die Röhren können auf diese Art nie frei werden und ist lediglich der Saft-Eintritt in die oberste Pfanne nach dem Saftspiegel der untersten Pfanne zu reguliren. Durch ein in den Ueberlaufröhren befindliches besonderes Ventil werden die oberen Pfannen bei Beendigung des Betriebes in die unterste entleert.

Die in den mittleren und unteren Pfannen entwickelten Saftdämpfe entweichen durch die Längsschlitze zwischen der Aussenkante der Pfannen und dem Apparat-Mantel, passiren sonach einen sehr grossen Querschnitt mit ganz geringer Geschwindigkeit, sodass bei dem ruhigen Kochen in den verdampfenden Saftspiegeln jedwedes Uebereissen von Saft völlig ausgeschlossen ist.

Wie aus den Abbildungen ersichtlich, ist die Safthöhe in sämtlichen Pfannen eine weit geringere als bei den alten liegenden Apparaten und dies ist auch der Grund, weshalb die Innenpfannen-Verdampf-Apparate wesentlich ruhiger arbeiten und bedeutend mehr leisten.

Auf ihren Prospekten führt die Firma folgende Vorzüge an:

1. geringer Saftstand bei grossem Saftspiegel,

Digitized by Google

2. schnelles gleichmässiges Verdampfen,
3. grösste Sicherheit gegen Saftverluste,
4. grösste Leistungsfähigkeit pro qm Heizfläche,
5. bequemer, übersichtlicher Betrieb,
6. stabile Konstruktion, leichte Handhabung,
7. geringer Rohrverbrauch, wenig Abnutzung.

Dieser Innenpfannen-Verdampfapparat ist für einen Mehrkörper-Verdampfer der Strohstofffabrik in Sacrau (Schlesien) für Eindicken von Strohstoff-Ablaugen im Betriebe und hat sich auch für diesen Zweck (wie Verfasser jüngst erfuhr) sehr gut bewährt.

Ein cylindrischer Kessel mit Rohrwänden enthält drei Gruppen Heizrohre. Die untere Gruppe ist im unteren Kesselsegment Fig. 82, die zwei anderen Gruppen in besonderen Pfannen eingebettet; rechts Fig. 81 treten Dämpfe oder Kochbrüten in die Heizkammer, erfüllen diese, die Rohre und die Heizkammer links, aus welch letzterer die Kondensate abfliessen. Die sich entwickelnden Brüten sammeln sich im oberen Apparatteil mit Dom und werden aus letzterem durch eine Rohrleitung in den nächsten Körper übergeführt.

Ein Mannloch rechts vom Dom ermöglicht ein Einsteigen und Reinigen des Apparates.

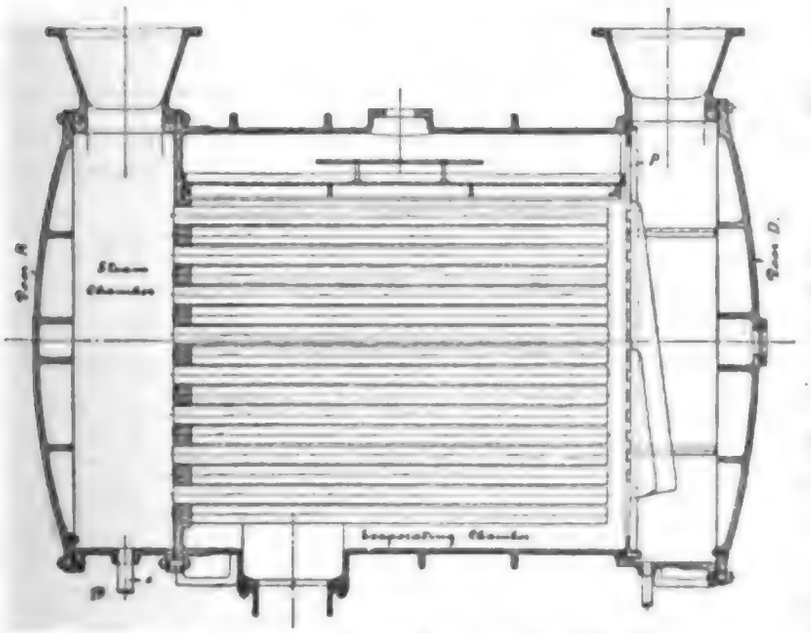


Fig. 83. Lillie-Rieselkörper. Längsschnitt.

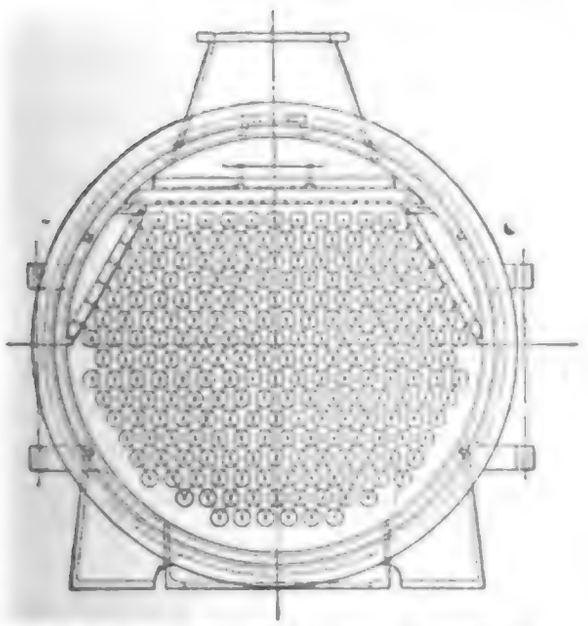


Fig. 84. Lillie-Rieselkörper. Querschnitt.

Lillie Rieselapparat.

Dieser in Amerika für die Natron - Zellstoff - Fabrikation neuerdings vielfach eingeführte Apparat ist ein liegender Verdampfapparat und Fig. 83 im vertikalen Längsschnitt, Fig. 84 im Querschnitt, Fig. 85 S. 226 als Vierkörper-Verdampfstation dargestellt.

In einer starken Rohrwand eines liegenden cylinderförmigen Verdampfers Fig. 83 sind links offene, rechts geschlossene Einzelheizrohre befestigt und eingedichtet. Links, vom Deckel R geschlossen, befindet sich die Dampfkammer. Durch den oberen Stutzen in der Mitte des Cylinders wird die einzudickende Lauge mit einer Centrifugal-Pumpe in den Apparat geschafft und durch ein Siebblech über das Heizrohrbündel verteilt. Das Wasser verdampft beim Berieseln der Heizrohre zum Teil und die eingedickte Lauge fliesst durch einen weiten Stutzen unten ab, um von einer weiteren Centrifugal-Pumpe in den nächsten Verdampfkörper befördert zu werden.

Die Brütendämpfe sammeln sich in der Kammer rechts und gehen durch den oberen Stutzen nach der Heizkammer des nächsten

Digitized by Google

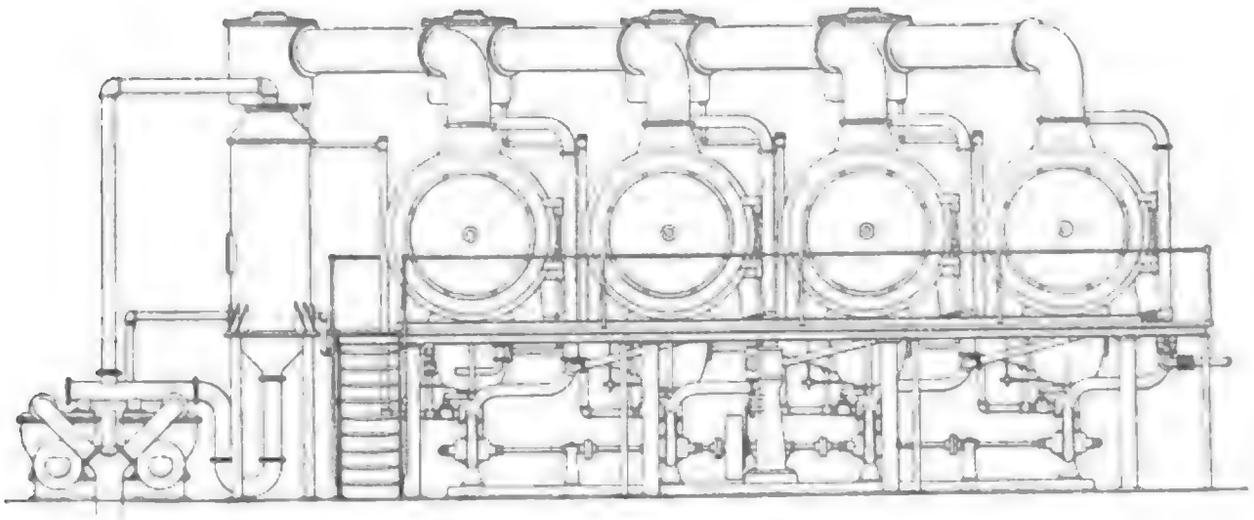


Fig. 85. Lillie-Quadruple-Effet.

Apparates. Es sind Abführstutzen in den Dampfkammern links und rechts vorhanden, um die Kondensate selbstthätig durch Kondenstöpfe od. dgl. abfliessen zu lassen.

Fig. 85 zeigt ein Arrangement mit 4 Verdampfkörpern, 4 Centrifugalpumpen, allen Armaturen, Kondensator und doppelter Luftpumpe, wie er für die American Wood Paper Co. gebaut wurde. Der Apparat dient zum Eindicken von Holzzellstoffablaugen von 5° Bé auf 30° Bé und mehr, welche bei Herstellung von ca. 27 000 kg tr. ged. Holzzellstoff in 24 Stunden entstehen.

Die Hersteller dieser Apparate »The Sugar Apparatur Mfg. Co, 328 Chestnut Street, Philadelphia« sagen in amerikanischen Fachzeitungen, dass ihre Apparate das Vollkommenste einer Schicht- (Häutchen-) Verdampfung bieten, und dass dieselben vollkommen selbstthätig arbeiten. Seit 1891 bis 1892 hat man Erfahrungen bezüglich der Leistungen der Lillie-Apparate.

An dem Fig. 85 dargestellten Apparate für die American Wood Paper Co., Manayunk, Pa hatte man 6 Monate nach Erbauung 1892 festgestellt, dass die Rohre nicht angefressen und absolut frei von Kesselstein waren. Dabei arbeitete der Apparat unter den denkbar ungünstigsten Verhältnissen. Die Rohlaugen waren nicht filtrirt und enthielten sehr viele Fasern. Von Zeit zu Zeit hatten sich die Rohre so stark mit Fasern belegt, dass die Verdampfkammern damit nahezu erfüllt waren. Hier zeigte sich die Möglichkeit bequemer und schneller Reinigung von höchstem Werte. Es werden folgende Vorzüge des Lillie-Verdampfers gerühmt:

1) Die Einzelkörper des Apparates können schnell und leicht gereinigt werden. Soll die Dampfseite links gereinigt werden, so wird der Deckel R Fig. 83 S. 225 abgeschraubt und die Röhren werden durch Bürsten od. dgl. gereinigt. Soll die Seite rechts gereinigt werden, so wird der Deckel D abgeschraubt, die Lochplatte P entfernt und alle Räume zwischen den Röhren mit Schabern, Stangen und Wischern gereinigt; event. kann man auch die Rohre mit chemischen Lösungsmitteln unter Zuhilfenahme der Centrifugalpumpen waschen.

Es wird ferner behauptet, dass

2) der Lillie-Apparat die Ablaugen in höherer Konzentration abgebe,

3) der Lillie-Apparat sparsamer arbeite oder weniger Dampf brauche,

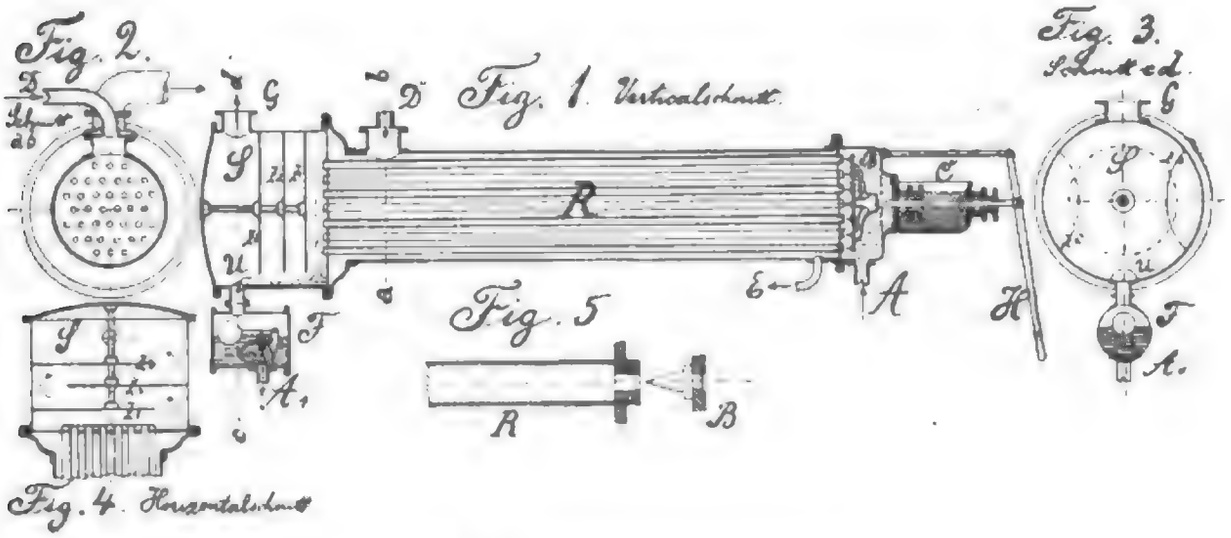
4) der Apparat endlich alle anderen Apparatsysteme bezüglich seiner Leistungen übertreffe.

Verfasser ist nicht in der Lage, aus eigener Anschauung diese Vorzüge zu bestätigen, es ist ihm nur darum zu thun, die glückliche Lösung der bequemen und gründlichen Reinigung vorzuführen.

Yargan-Verdampfer.

H. T. Yargan in Toledo, Ohio, V. St. v. Amerika erwarb 1886 das D. R. P. 42502

Digitized by Google



Taf. 86. Yargan-Verdampfkörper.

auf einen Mehrkörper-Verdampfer, der in Eng'and und Amerika wegen seiner guten Leistungen sehr oft ausgeführt wurde und auch in Deutschland zu Ende der 80er Jahre Eingang fand; vergl. vorn S. 210.

Beifolgende Skizze Taf. 86 Fig. 1 bis 5 gibt das Prinzip der Einrichtung eines Yargankörpers. Drei und vier solcher Apparate hintereinandergeschaltet mit den nötigen Nebenapparaten und Maschinen ausgestattet, bilden bewährte Verdampfstationen für Eindicken von Natronlaugen.

Wie aus der Zeichnungsskizze hervorgeht, hat man es im Yargan-Apparate mit einem liegenden Apparat zu thun. Die Röhren R Fig. 1 werden nicht vollständig mit Flüssigkeit gefüllt, sondern unter Benutzung einer verstellbaren Stiftenplatte B in der Verteilungskammer rechts, von geringeren Mengen Flüssigkeit durchflossen oder berieselt. Die Stiftenplatte B, deren konische Stifte zentrisch zu den verengten Oeffnungen der Röhren befestigt sind, (vergl. Fig. 5) kann durch Befestigung an einer Stange durch den Handhebel H (vergl. Fig. 1) von aussen mehr oder weniger gegen die Rohröffnungen verschoben werden. Durch richtige Einstellung dieser Platte, resp. deren Stifte gegen die Rohröffnungen wird die bei A eingetriebene Dünnlauge gezwungen, sich auf alle Röhren zu verteilen und diese zu durchfliessen oder zu berieseln.

Die Flüssigkeit verdampft hierbei teilweise und fliesst am anderen Ende der Röhren verdickt ab. Sie gelangt durch die untere Oeffnung U in den Schwimmertopf F, wo sie selbstthätig regulirt vom Stutzen A, und Rohrleitung in die Verteilungskammer des nächsten Verdampfkörpers abgesaugt wird. Der Heizdampf für den Körper I oder die Brüten für die anderen Apparate treten in den Stutzen D ein und die Kondensate fliessen bei E ab, werden von Apparat zu Apparat geführt und schliesslich von der Luftpumpe mit abgesaugt und entfernt. Sie können indes auch durch besondere Pumpen oder Kondensationstöpfe abgeführt werden. Die dampfförmigen heissen Brüten, welche sich aus der Lauge entwickeln, werden in der Scheidekammer S durch Zwischenwände Z_1 Z_2 Z_3 hin und hergeführt und ziehen durch den weiten Stutzen G und anschliessende Rohrleitung in die Heizkammer des nächsten Verdampfkörpers.

Der Apparat zeugt sowohl im ganzen Arrangement als auch in den Details, von denen noch die Stopfbüchseinrichtung C Fig. 1 rechts mit Wasserverschluss und die federnde Rohrwand links lobend hervorzuheben sind, von einem genialen Erfinder.

Ein Yargan-Triple-Effet soll nach älteren Angaben mit 1 kg Kohle 15 kg Wasser verdampft haben. Laugen von 5—6° Bé verlassen 34—40° Bé stark den Apparat

Digitized by Google

und sind mit verhältnismässig geringem Kohlenaufwand in Asche zu verwandeln.

Für den Yargan ist es empfehlenswert, die einzudickenden Laugen von Fasern zu befreien, weil sich sonst die Rohre auf ihren inneren Wandungen leicht mit einem die Arbeit störenden Ueberzug bedecken.

Innere Ansätze u. Inkrustirungen müssen von Zeit zu Zeit durch Kratzmesser, Stahldrahtbürsten od. dgl. unter Zuführung von Waschwasser mittels Schlauches entfernt werden.

Verfasser hörte in der Strohstofffabrik der Herren J. W. Zanders in Berg-Gladbach, dass der dort (1901) im Betrieb befindliche Yargan nach 12jähriger Betriebszeit bis auf die vielen Dichtungen zu Klagen keine Veranlassung gegeben habe. Die Strohstoff-Ablaugen kommen 5° Bé stark in den Yargan und verlassen ihn 28 bis 30° Bé stark.

Die oben angegebene Verdampfungs-Leistung pro 1 kg Kohle (wobei wohl Steinkohle gemeint war) erscheint der Angabe auf S. 214 nicht gerade hoch, doch dürfte inzwischen auch Besseres erzielt sein, denn der Yargan findet (m. W.) heut in neuen Natronzellstofffabriken Englands und Amerikas Aufstellung. Freilich sieht man oft die Einzelkörper dann nicht mehr in gleicher Höhe neben einander, sondern vertikal übereinder liegend angeordnet, welches Arrangement Vorteile in sich schliesst.

Hochdruckverdampfer.

Dieselben wurden 1896 von Schacht eingeführt. Fig. 87 das obere Bild zeigt einen Vertikalschnitt, das untere Bild einen Horizontalschnitt durch einen von der Kesselschmiede C. E. Rost & Co. in Dresden hergestellten Hochdruckverdampfer „System Schacht“ von etwa 6000 l Inhalt und ca. 26 qm Heizfläche. Wie aus dem Vertikalschnitt ersichtlich ist, ermöglicht eine von Rohrwand zu Rohrwand eingebaute Schraubenpumpe (auch kann unterhalb des Cirkulationsrohres ein Zentrifugalflügelrad angebracht sein) und die Heizung des kegelförmigen unteren Apparatteiles die

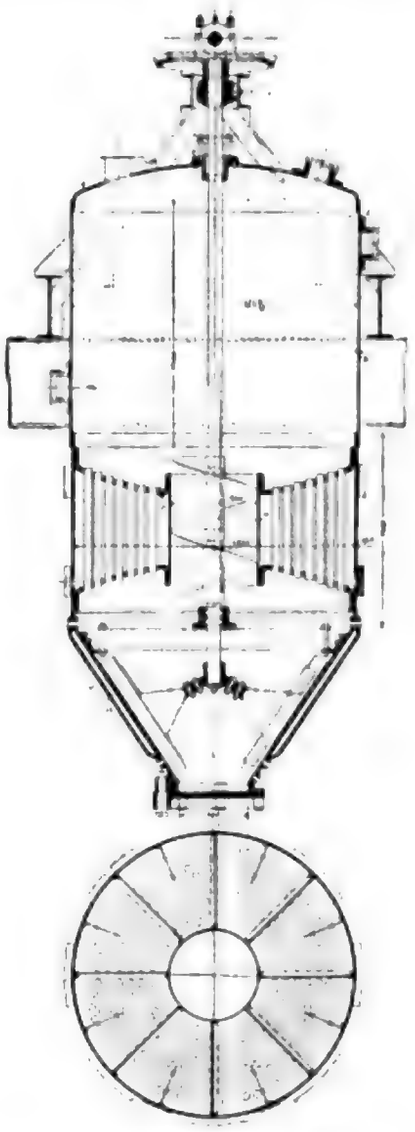


Fig. 87.
Hochdruckverdampfer von W. Schacht.

Zirkulation und Flüssigerhaltung der stark verdickten Laugen oder des bei gewöhnlicher Temperatur festen Laugenpeches.

Herr Schacht hat schon vor 2 Jahren an dieser Stelle (vergl. vorn S. 95/8) über das Sulfatverfahren, die Natrongewinnung und die Geruchsbelästigungen wertvolle Aufschlüsse gegeben. An dieser Stelle sei eine neuere Mitteilung von ihm eingefügt, welche über den Wert der Hochdruckverdampfer weitere Aufschlüsse gibt.

Grosse Laugendichte und Hochdruck-Concentration.

Die grossen Geruchsübelstände des Sulfatverfahrens und deren Verminderung haben mich s. Zt. (vor ca. 5 Jahren) auf den Gedanken gebracht, die Ablaugen bis zur höchsten Dichte in geschlossenen Körpern (Verdampfern, Desti-

Digitized by Google

lirblasen etc.) abzutreiben, da mit dieser Arbeit der Verdampf- bezw. Trockenofen in Wegfall kommen kann und die übelriechenden Destillate der Dicklaugen aufgefangen und bearbeitet werden können. Eine Bearbeitung der im Ofen abgetriebenen Körper und Gase ist recht kostspielig, ausserordentlich schwierig und sehr unzuverlässig; man steht einem solchen Betriebe in Bezug auf geringe Belästigung ziemlich machtlos gegenüber.

Dicklaugen von 30—40° Bé lassen bei entsprechenden Heiztemperaturen in geeigneten Apparaten weit höhere Concentrationen zu. Solche hochconcentrirte Dicklaugen steigen sehr im Brennwert, damit wächst die durchschnittliche Ofentemperatur und die rationelle chemische Thätigkeit des Calcinir- und Schmelzofens. Um die Dicklaugen bis zur höchsten Dichte (1,4—1,6 specif. Gewicht) herstellen zu können, sind zweckmässigst kleinere Verdampfapparate erforderlich, die vorwiegend nur vertikale Heizflächen geringer Länge aufweisen. Sodann ist grosse Circulation des Heizdampfes und des Saftes nötig. — Gute Heizeffekte erreicht man durch häufige Frischdampfzuführung und viele Wasserableitungen in möglichst kleinen Kammern. Diese Art der Heizung, geringer Saftstand und geeignete Propeller an richtiger Stelle im Verdampfkörper steigern die Saftcirculation auf ein sehr hohes Maass. In solchen Körpern kann man dann bei 12 Atm. Heizdruck die Ablauge bis auf 1,5 bis 1,6 specifische Dichte abkochen. Solches abgetriebene Laugenpech ist in der Kälte hart und fest, bei einer Siedetemperatur von 130 bis 135° C zeigt es ca. 40—45° Bé. Der Brennwert der Masse erreicht maximal 2800 Calorien.

Die Beschaffenheit des Laugenpeches schwankt natürlich, denn die in Lösung gegangenen Cellulosemengen und Silikate gestalten die Dinge oft recht verschieden. Der grosse Vorteil hoch eingedickter Laugen ist die Beseitigung des Verdampfofens. Die Betriebsarbeit ohne Eindampfofen bringt den Wegfall der Oxydation des Ofengutes mit sich, infolgedessen wird das Sulfat viel besser und vorteilbringend umgesetzt, ferner werden damit grosse Wärmeverluste beseitigt und die Geruchsübelstände der Ofenarbeit vermindert.

Man kann ohne viele Mühe solche Ofenarbeit derartig leiten, dass die Temperaturen nie unter 1000° C. sinken und die Endprodukte der Verbrennung dauernd höchst vollkommen ausfallen. Für die Ofenarbeiter selber ist die Verarbeitung von Laugenpech auch sehr bequem und angenehm, denn die frühere schwere Ofenarbeit ist damit gänzlich beseitigt. Ein Ofen leistet ohne viel Zuthun grosse Mengen Schmelzsalze.

Die Schattenseiten der Laugenpecharbeit sind die grossen Salzverluste. Die ständigen hohen, eigentlich viel zu hohen Temperaturen steigern die Natronsalz-Verflüchtigung bedeutend. Selbst wenn man den Ofen mit Pressluft betreibt und fast keinen Kaminzug hält und sonst noch für reichliche Auffangräume der Flugsalze sorgt, so kann man diesen Uebelständen nur unvollkommen begegnen.

Die Hochdruckconcentration der Lauge erfordert auch viel Dampf bezw. Kohlen, denn die Laugen kochen schwer und die Simple-Effet-Arbeit resp. der teilweise Gegenstrom im Multiple-Effet ist nicht so recht wirtschaftlich.

Sparsam kann solche Arbeit erst sein, wenn man die Hochconcentration in einer Destillirblase mit direkter Feuerung betreibt und wenn aus der heutigen periodischen Aufarbeitung des Laugenpeches in Flammherden eine continuirliche Calcinir- und Schmelzarbeit im Drehofen wird.

Beide Bestrebungen sind verschiedenerseits angebahnt, und es steht zu erhoffen, dass diese bald weitere Vorteile bringen, die schliesslich der weiteren Beseitigung der bekannten Geruchsübelstände auch noch zu gute kommen werden.

Die Hochdruckconcentration ist in 6 Fabriken mit gutem Erfolge im Betriebe.

Leistungsfähigkeit der Verdampfapparate.

Bei der Neuheit der Mehrkörper-Verdampfapparate in unserer Industrie ist es erklärlich, dass aus den wenigen S. 212/14 und 218 gebrachten Erfahrungen sich noch keine klaren Vergleiche bezüglich der Vorzüge der verschiedenen Systeme ziehen lassen. Es liegen aber die Verhältnisse bei Eindicken von Natronlaugen ähnlich, wie beim Eindicken der Zuckersäfte, so dass das in der Zuckerindustrie Gefundene auch in der Zellstoff-Industrie Beachtung verdient.

Es ist zunächst festzuhalten, dass der Abdampf der Dampfmaschinen von etwa 0,55 Atm. Ueberdruck und 112° C Temperatur für Eindicken vorteilhaft verwendet werden kann. Die Erfahrung lehrt, dass die Dampfmehraufwendung für die Dampfmaschine mit folgender Benutzung im Verdampfer bei weitem geringer ist, als wenn man Dampf für eine gleich starke Kondensations-Dampfmaschine und direkten Heizdampf für die Verdampfer aufwendet.

Digitized by Google

In dem Beispiel S. 211/12 standen sich in einem solchen Vergleichsfalle 1710 und 2556 kg Dampf von 6 Atm. Ü. bei 90 PS. Leistung der Maschinen gegenüber, d. h. es müssten im zweiten Falle „Kondensationsmaschine und direkte Dampfverwendung im Verdampfer", etwa 50% mehr Dampf aufgewendet werden.

Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass der Luft- und Flüssigkeits-Pumpenbetrieb Kraft und Geld kostet, auch mag nicht verschwiegen werden, dass die im Abdampfe enthaltenen Fettsäuren einen grösseren Verschleiss der Heizrohre als bei Anwendung direkten Dampfes bedingen; dennoch bleibt, wie man erfahren hat, eine grosse Kohlen- und Gelderspar-nis bei Anwendung der Mehrkörper-Verdampfer, sobald es sich um Eindickung dünner Laugen, wie bei der Strohstoffabrikation handelt.

Bezüglich der Verdampfer-Systeme spielt wohl die Bauart, ob Rieseler oder Nichtrieseler, ob liegendes oder stehendes System etc. eine Rolle, aber wir sind z. Z. noch nicht im Besitz so vieler und geordneter Erfahrungsresultate, um dem einen oder anderen System für unsere Industrie den unbedingten Vorzug einzuräumen.

Besonders sind der Platzbedarf, die bequeme Reinigung und der Preis die Faktoren, welche bei der Wahl des Apparatsystems in der Natronzellstofffabrikation bisher massgebend waren.

Hochlehrreich auch für uns sind die Vergleiche des Fabrikanten H. Jelinek u. a., sowie des Schriftstellers Professor F. Stohmann u. a. der Zuckerindustrie über die Leistungen von Ein-, Zwei- und Dreikörperverdampf-Apparaten gleichen Systemes.

Für Berechnung der Verdampfungseffekte nimmt Stohmann*) an, als erste Verdampfer solche von 100 qm Heizfläche, eine Safttemperatur von 75° C und eine Heizdampf- (Abdampf-) Temperatur von 112° C und Temperaturgefälle

im Einkörperapparat 52° C,
im Zweikörperapparat 26° C – 26° C,
im Dreikörperapparat 17,3° C – 17,3° C – 17,3° C.

Bei einem Wärmetransmissionskoeffizienten (Wärmedurchgang à qm pro 1° C pro 1 Minute) = 22 WE nach Wellner-Jelinek (dieser ist doppelt so gross als der S. 213 gefundene) kommt Stohmann durch Rechnung auf folgende Verhältnisse:

1 qm Heizfläche verdampft im

Einkörperapparate	124 kg	Wasser in der Stunde.
Zweikörperapparate	62,5 „	
Dreikörperapparate	41,7 „	

1 kg Heizdampf verdampft im

Einkörperapparate	0,96 kg	Wasser,
Zweikörperapparate	1,90 „	„
Dreikörperapparate	2,85 „	„

Will man in der Stunde 6200 l Wasser aus Zuckersäften verdampfen, so braucht man:

einen Einkörperapparat von 50 qm,
einen Zweikörperapparat von zus. 99,2 „,
einen Dreikörperapparat „ „ 148,7 „.

Dagegen stellt sich der stündliche Dampfverbrauch auf

$\frac{6200}{0,96}$ = 6458,3 kg mit Simpl-Effet,

$\frac{6200}{1,9}$ = 3263,2 kg mii Double-Effet,

$\frac{6200}{2,85}$ = 2175,4 kg mit Triple-Effet.

Sollten wir den Dampf durch eine Kohle von 6facher Verdampfung erst erzeugen, so entspräche der Dampfverbrauch in den drei Fällen einem Kohlenverbrauch von

1076,4 kg — 543,9 kg — 362,6 kg.

Diese Rechnung zeigt deutlich den hohen Wert der Mehrkörper-Verdampfer.

Stohmann sagt, dass man die Rechnungsleistungen in der Praxis auch bei Zuckersäften nicht erreiche, da sich Wärmeverluste empfindlich geltend machen. Man rechne daher in Wirklichkeit bei Zweikörperapparaten auf 30 kg, bei Dreikörperapparaten auf 20 kg Wasserverdampfung pro qm Heizfläche und Stunde. Die geringe Verdampfungsleistung beruhe besonders auch auf der ungenügenden Leistung der Kondensation und der Luftpumpe, durch welche es unmöglich sei, den Siede-

*) Handbuch der Zuckerfabrikation von Dr. F. Stohmann. P. Parey's Verlag Berlin 1893. S. 309/15.

Digitized by Google

punkt des Saftes im letzten Verdampfkörper auf 60° C Temperatur herunterzuziehen.

Nach dem Schacht'schen Beispiel S. 213 eines Triple-Effet von 225 qm Heizfläche leistet derselbe pro qm und Stunde 16 kg Wasserverdampfung bei Anwendung von Abdampf. Bei Anwendung direkten Dampfes von etwa 1½ Atm. Ü. leistete eine Triple-Effet von 300 qm Heizfläche 26⅔ kg Wasserverdampfung pro qm und Stunde. Nach dem S. 218 Aufgeführten von anderer Seite leistet ein Double-Effet von 80 qm Heizfläche pro qm und Stunde 32½ kg Wasserverdampfung; hierbei ist aber ein Heizdampf von 0,75 Atm. Ü. zur Verwendung gekommen.

Dies bestätigt meine frühere Behauptung, dass die Verdampfungsfrage in beiden erwähnten Industrieen ähnlich liegt, und dass wir von den Zuckerfabrikanten mit älterer und grösserer Erfahrung nur lernen können.

Nimmt man an, dass auf 1 t Strohstofferzeugung à Tag 9 t = 9000 kg Wasser aus den Ablaugen verdampft werden müssen, oder per Stunde 376 kg, ferner, dass 1 qm Heizfläche eines Triple-Apparates in der Stunde durchschnittlich 15 kg Wasser verdampft, so wäre für 1 t à Tag 25 qm Heizfläche nötig. Für 6—10 t pro Tag Strohstofferzeugung würden Verdampfstationen von 150 resp. 250 qm Heizfläche nötig sein. Die nachfolgend beschriebenen Kondensationseinrichtungen und Luftpumpe müssten von folgenden Dimensionen gewählt werden: ein Oberflächen-Kühler oder Oberflächen-Trockenkondensator 125 resp. 200 qm Kühlfläche, ein Einspritzkondensator mit 4, resp. 6 Teller-Kaskade (-Katarakt) und eine Luftpumpe von 400 resp. 600 mm Kolbendurchmesser und 500 mm Kolbenhub.

Die betriebsfähigen Einrichtungen dürften incl. Gebäude etwa 16000 resp. 24000 M. kosten.

Abführung der Kondensate.

In den durch Abdampf oder direkten Dampf geheizten Verdampfkörpern (in der Regel Körper I) sammelt sich viel heisses Wasser von etwa Kochtemperatur, dasselbe wird vorteilhaft in Kondensationstöpfen angesammelt und dann abgeführt. Es kann (nach vorgenommener Entfettung und Entölung) zweckmässig als heisses Kesselspeisewasser Verwendung finden. Dem etwa nicht verwendeten Kondenswasser kann die Wärme durch Kühler, deren Arbeitsweise auf dem Gegenstromprinzip beruht, zur Erzeugung warmen Fabrikationswassers entzogen und damit nutzbar gemacht werden.

Die Kondensate, die aus den Brüten in den Heizkammern der anderen Apparate (II, III event. etc.) entstehen, können ebenfalls durch Kondensationstöpfe aus jedem einzelnen oder, indem man sie von Apparat zu Apparat weiterleitet und ihre Wärme mit zur Heizung ausnützt, aus dem letzten Apparat abgeführt werden.

Kondensatoren und Luftpumpen.

Die Brüten des letzten Verdampfapparates passiren verschiedene Kondensatoren, werden hier teilweise zu Brütenwasser kondensirt und gehen als solches, und zu einem Teile gasförmig, in die Luftpumpe, um durch sie abgeführt zu werden, oder die Kondensate werden aus den Kondensatoren abgeleitet und die gasförmigen Brütenreste werden durch eine Trocken-Luftpumpe angesaugt und ausgestossen.

Man hat an den Mehrkörper-Verdampfern unserer Industrie vielfach mehrere Kondensatoren hintereinander angeordnet. Die aus dem letzten Verdampfkörper kommenden Brüten treten durch entsprechend weite Rohrleitungen in sog. Gegenstromkondensatoren und gehen von hier in einen Einspritzkondensator. Die Gegenstrom- oder Trockenkondensatoren erzeugen warmes Wasser, welches in einer Stofffabrik immer Verwendung findet, sie schlagen zudem viel Wasser aus den Brüten nieder und vermindern dadurch den Bedarf an frischem Wasser im nachfolgenden Einspritz- oder nassen Kondensator.

Fig. 1 u. 2 Taf. 77 S. 217 ist auf dem Plan der Aders'schen Verdampf-

Digitized by Google

station links ein solcher Oberflächenkondensator eingezeichnet. Er besteht aus einem cylindrischen Röhrenkessel mit geteilten Wasserkammern an den Enden. Das Kühlwasser tritt von der unteren Kammer durch eine Anzahl unterer Röhren ein und steigt in drei Windungen durch die Röhrenbündel nach oben. Die Brüten treten von oben in den Kondensator, umspülen, zu entgegengesetztem Lauf durch Zwischenplatten gezwungen, die Kühlrohre und gehen teils kondensirt, teils gasförmig unten durch ein Rohr in einen Nass- oder Einspritzkondensator ab. Hier ist bei direkter Berührung mit kaltem Wasser zu einer weiteren Kondensation von Wasserdämpfen sowie zur Absorption von Gasen Gelegenheit geboten. Ein nasser Kondensator ist auf Taf. 77 S. 217 eingezeichnet, ebenso ist der Uebergang des Einspritzwassers, der flüssigen Kondensate und der dampfförmigen Brüten durch Uebergangsrohr nach der nassen Luftpumpe angedeutet.

Die Kondensatoren und die Luftpumpe haben die Aufgabe, für die nötige Druckverminderung und Temperaturerniedrigung im nassen Kondensator, im Gegenstromkondensator und im letzten Verdampfkörper nämlich auf 14,9 cm Quecksilbersäulenhöhe Druck (1 Atm. = Atmosphärendruck entspricht 75 cm Quecksilbersäulenhöhe) entsprechend 60° C Temperatur zu sorgen. Dies ist zunächst nur erreichbar, wenn die Temperatur des Abflusswassers der nassen Kondensators der Temperatur des im letzten Verdampfkörper siedenden Flüssigkeit gleich ist.

Es enthält nun 1 kg Dampf von 60° C nach S. 207

$$Q = 606{,}5 + 0{,}305.60 \backsim 625 \text{ WE};$$

davon müssen als latente Wärme

$$r = 607 - 0{,}708.60 \backsim 565 \text{ WE}$$

dem Dampf oder den Brüten entzogen werden, um Wasser daraus zu machen.

Hat das Einspritzwasser 10° C Temperatur und darf es sich auf 60° erwärmen, so nimmt 1 kg Wasser 50 WE auf.

Man brauchte also theoretisch nur $\frac{565}{50} = 11{,}3$ kg Einspritzwasser um 1 kg Wasserdampf zu kondensiren. In Wirklichkeit bewegen sich indes die Einspritzwassermengen zwischen dem 20- bis 40-fachen des Dampfgewichtes, was wohl zu berücksichtigen ist, indem die Herbeischaffung des Einspritzwassers Kraft und Geld kostet.

Der von J. Aders A.-G. N. Magdeburg eingeführte Gegenstrom-Misch-Kondensator besteht aus einem vertikalen hohen Cylinder, der in seinem Innern 6 Teller übereinander besitzt. Auf den oberen Teller ergiesst sich aus einer Rohrleitung zunächst das kalte Wasser und fällt kaskadenartig von Teller zu Teller und geht unten durch ein langes (barometrisches) Abfallrohr ab. Die Brüten treten unten durch einen weiten Stutzen vom trockenen Gegenstrom-Kondensator ein, oben saugt von einem Stutzen des Deckels eine Trockenluftpumpe mittelst Rohrleitung die aus dem Einspritzwasser frei werdende Luft mit den gasförmigen Brütenresten ab. Dieser Apparat bietet eine wesentliche Verbesserung, indem er sehr geringen Wasserverbrauch hat, was für hoch gelegene Kondensatoren von Wert ist. Die Temperatur des Ablaufwassers ist 10—15° C höher, als bei anderen Kondensatoren.

Auf anderer Anordnung und Bauart beruhen J. Schwagers Kondensatoren. Es sei hier zunächst Schwagers gegliederter Gegenstrom-Trocken-Kondensator aufgeführt, der S. 233 Fig. 88 in Längs-, Fig. 89 in Seiten-Ansicht wiedergegeben ist. Der Kondensator besteht aus 3 Röhrenkesseln, die durch zwei Doppelkrümmer zu einem schlangenähnlich gewundenen Apparat zusammengestellt sind. Man erkennt Kühlwasser-Ein- und Austritt, Dampf-, resp. Brüten-Ein- und Austritt, die Trennung der Kondensate von den dampfförmigen Brüten Fig. 89, die Luftpumpe mit Abstossrohr der letzten trockenen Gase und die Kondensatpumpe.

Schwagers nasser Gegenstromkondensator mit Wendelstufenanordnung. Die Stufen zwingen das Kühlwasser zur Niederrieselung auf einer Schrauben-

Digitized by Google

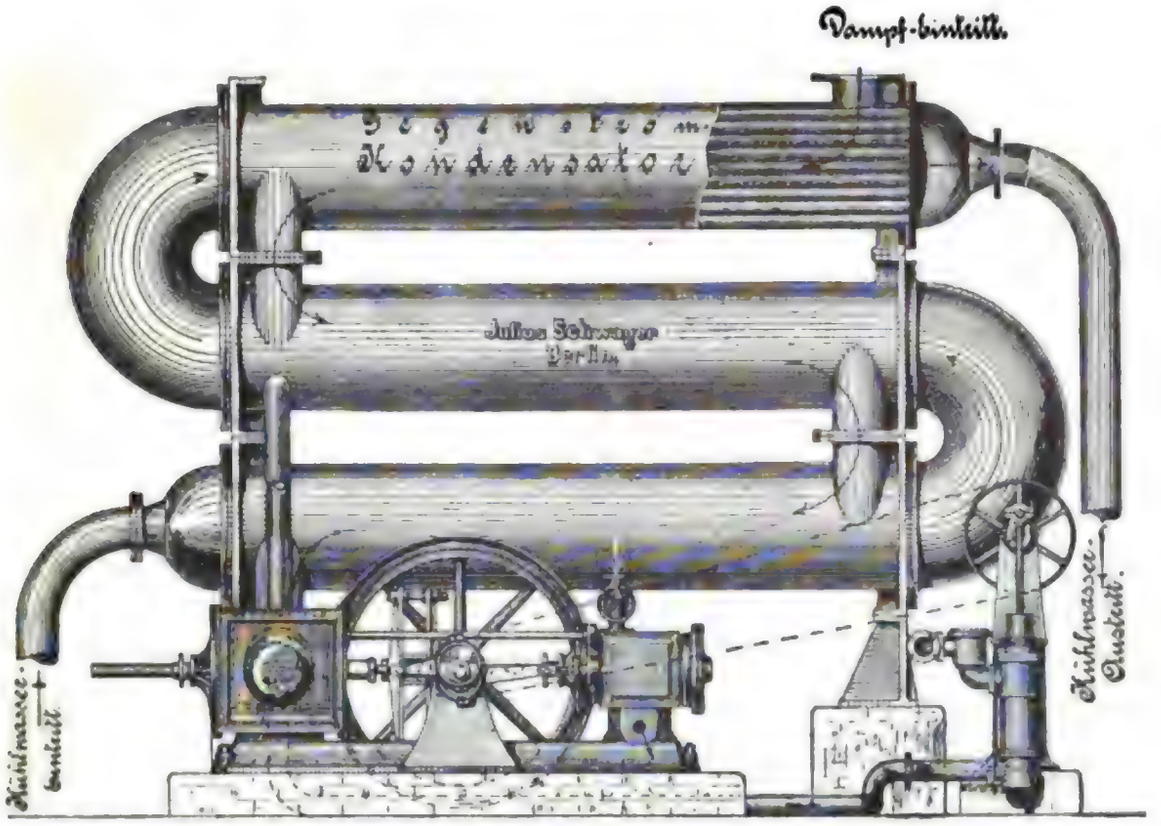


Fig. 88. J. Schwager. Kondensator (Längsansicht).

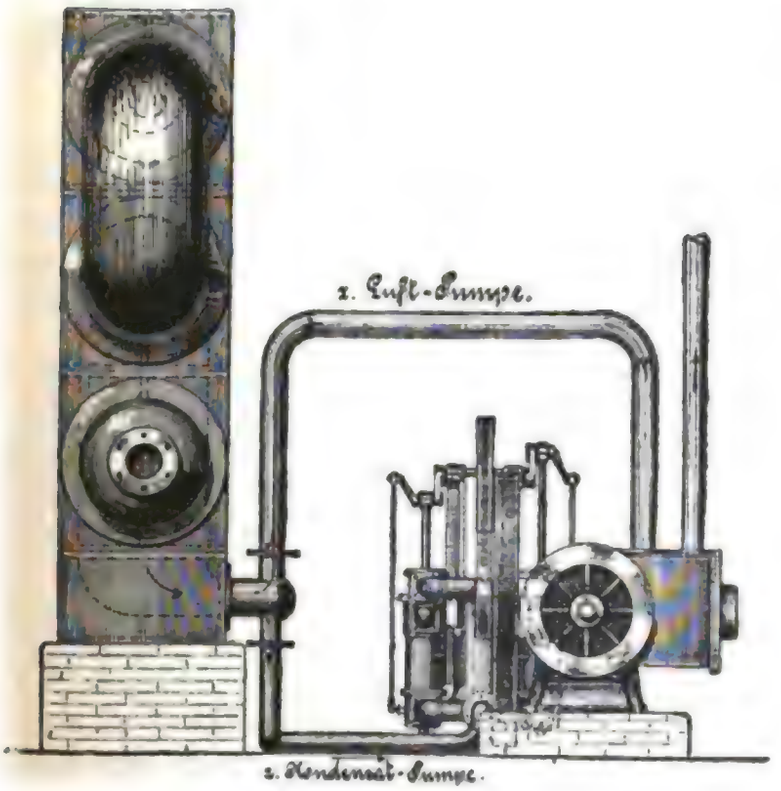


Fig. 89. J. Schwager. Kondensator (Seitenansicht).

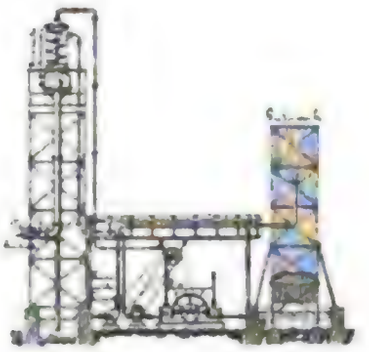


Fig. 90.
Schwagers Kondensations-Anlage.

Fig. 91.
Schwagers Kondensations-Anlage.

fläche, welche die Stufen beschreiben. Dieser Apparat ist mit und ohne barometrischer Fallwasser-Säule eingeführt. Er ist anwendbar in Verbindung mit trockener und mit nasser Luftpumpe.

Verfasser verdankt Herrn Schwager die umstehende Darstellung von bewährten Kondensations-Anlagen Fig. 90 und 91.

Fig. 90 mit Fallrohr und Trockenluftpumpe,

Fig. 91 ohne Fallrohr mit nasser Luftpumpe.

In beiden Fällen ist der Wendelstufen-Kondensator zur Anwendung gekommen. Das Kühlwasser der Kondensatoren wird in beiden Fällen in Gradirwerk-Türmen gekühlt.

Ueber die Luftpumpen sei hier noch hervorgehoben, dass man unterscheidet:

A. Trocken-Luftpumpen, welche nur Luft und andere Gase dem Kondensator absaugen,

B. Nass-Luftpumpen, welche dem Kondensator die Luft und auch das Dampfwasser (Kondensate) absaugen.

Von den letzteren sind die stehend angeordneten die besseren, da sie Luft und Dampfwasser getrennt bewegen, sie werden als Ventilpumpen ausgeführt.

Die Sächsische Maschinenfabrik vorm. R. Hartmann, Chemnitz ist als Lieferantin guter Pumpen dieses Systems zu nennen.

Die Trocken-Luftpumpen werden sowohl als Ventil-Pumpen, als auch als Schieberpumpen ausgeführt von Klein, Schanzlin & Becker-Frankenthal (Pfalz), Wegelin & Hübner-Halle a. S. u. a.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, können die Kondensationen mit ihren Hilfseinrichtungen sehr verschieden ausgeführt werden. Man hat die Kühlungsarbeit mit nasser Luftpumpe und solche im Gegenstrom mit trockener Luftpumpe zu unterscheiden. Beide Arten von Kondensationen haben sich in der Natronzellstofffabrikation bewährt. Die erstere Art ist billig in der Anlage und empfiehlt sich in kleineren Betrieben, ferner dort, wo die Verwertung des Abdampfes und die Nutzbarmachung desselben für warmes Fabrikationswasser keine grosse Rolle spielt, endlich auch da, wo keine Geruchsbeschwerden und Abwasserschwierigkeiten zu befürchten sind.

Die Kondensation mit trockener Luftpumpe ist teuerer in der Anlage. Man kann bei ihr aber die Wärme rationell für Herstellung reinen Warmwassers ausnützen und die Riechkörper der Laugendestillate nach der Kondensationswäsche noch behufs Vernichtung weiter bearbeiten, so z. B. durch Verbrennung unter der Feuerung von Dampfkesseln und Oefen etc.

Die Anordnung mit trockener Luftpumpe ist entweder mit einem Gegenstrom-Kondensator, in welchem direkte Wasserkühlung durch Wassereinspritzung u. Katarakt oder Wendelstufen (z. B. nach Aders S. 217 u. Text 230/31 oder nach Schwager-Fig. 90 S. 233) angewendet sind, oder es ist nach Schwagers Anordnung Fig. 88 u. 89 nur ein hinreichend grosser Oberflächen-Trocken-Kondensator thätig, oder endlich es folgen nach Schacht ein grosser Oberflächen-Trocken-Kondensator und ein direkt kondensirender Gegenstrom-Kühler. Die letzte kombinirte Bauart arbeitet nach Schacht in unserer Industrie am zweckmässigsten. Sie giebt grosse Mengen reines Warmwasser, arbeitet rationell, sehr sicher u. gewährleistet grösste Geruchsverminderung.

Für Verdampfkörper, Maschinen, Apparate, Rohrleitungen und Armaturen unserer Natronzellstoffindustrie ist übrigens Eisen das einzig haltbare, daher zweckmässige Material. Schacht gibt Guss- und Schmiedeeisen vor Stahl den Vorzug.

So grosse Vorteile die Mehrfach-Verdampfer für die Natronzellstoffindustrie auch gebracht haben und so sehr dieselben zur Zeit noch für wirtschaftlich rationelles Aufarbeiten dünner Laugen als unentbehrlich anerkannt werden müssen, so energisch wird doch an der Umgehung oder Fortlassung dieser komplizirten und teuren Apparate gearbeitet. Aber nicht nur die Beseitigung derselben, sondern auch die Ausnützung des Heizwertes der Ablaugen unserer Industrie schweben den in dieser Materie arbeitenden Fachleuten stets vor Augen.

Von den zahlreichen Vorschlägen, welche

Digitized by Google

Anlage zur Eindampfung von Laugen mit Beheizung durch Ofengase von Julius Schwager, Berlin.

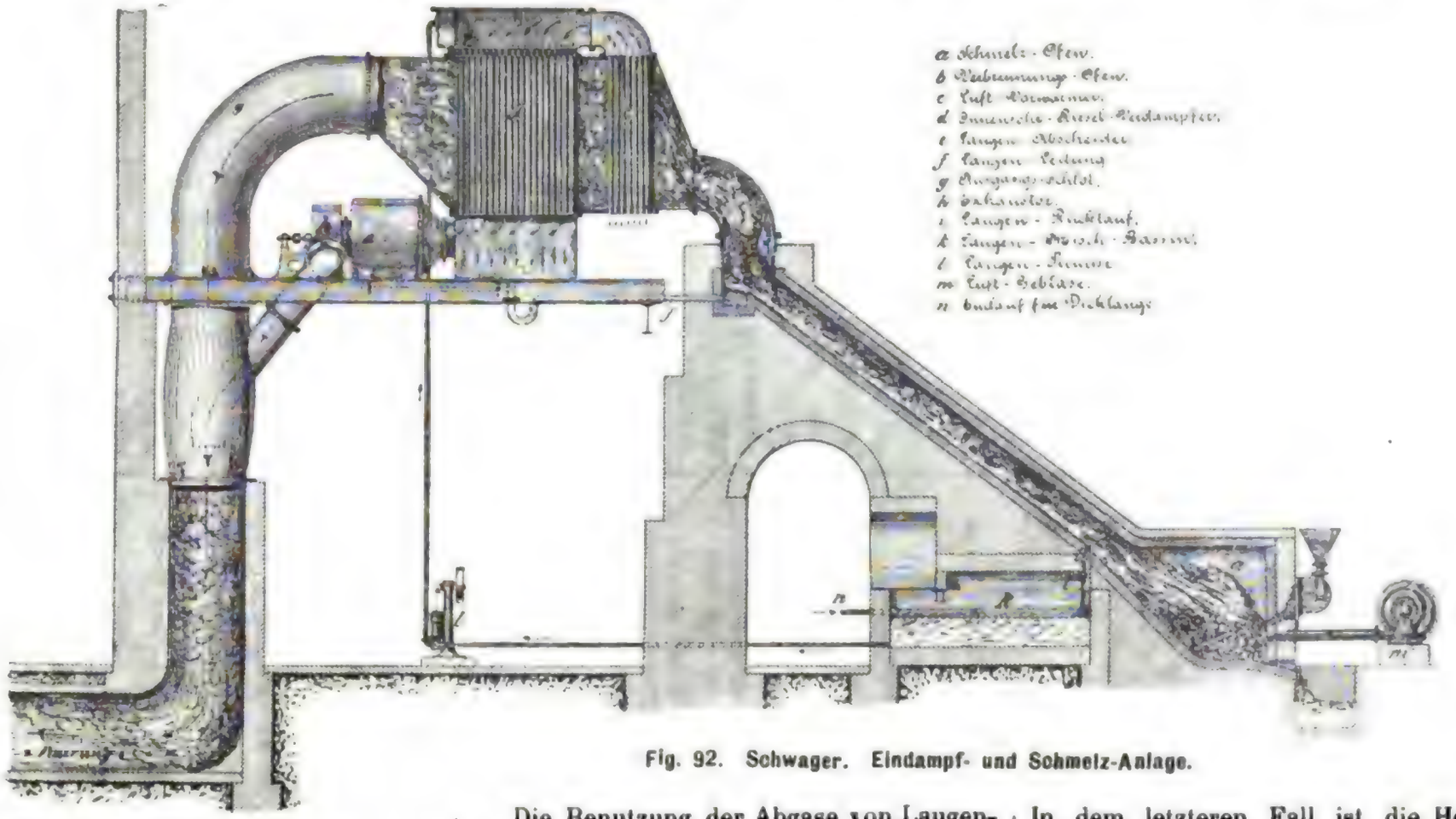


Fig. 92. Schwager. Eindampf- und Schmelz-Anlage.

in angedeuteter Richtung im Laufe der Zeit von den Fachleuten gemacht wurden, sei einer hier aufgeführt. Einiges Verständnis der neuen Ofen-Konstruktionen und Arbeit, die erst später eingehender besprochen wird, ist dabei vorausgesetzt.

Die Benutzung der Abgase von Laugen-Verbrennungs-Oefen zur Eindampfung der Laugen ist in der Zellstoff-Industrie altgeübt, vorzugsweise in der Form, dass entweder dünne Laugen in geschlossenen Kesseln oder dickere Laugen in offenen Pfannen von Feuergasen beheizt werden.

In dem letzteren Fall ist die Heizfläche verhältnismässig klein und die Ausnutzung der Gaswärme eine entsprechend geringe, auch gelingt es dabei nicht, die Ausströmung lästigen Geruchs zu verhindern.

Alle diese Uebelstände beseitigt die vorliegende Einrichtung. An den mit Ge-

Digitized by Google

bläse versehenen Schmelz-Ofen a schliesst der geneigte Verbrennungsherd b an, dessen Abgase durch den Gasabzugskanal zuerst ein Rohrsystem c und dann ein Rohrsystem d beheizen und demnächst durch ein Rohr g zur weiteren Verwendung abgeleitet werden. In den Rohren c wird atmosphärische Luft erwärmt und in die Rohre d geleitet, in welche gleichmässig verteilt Lauge oben eingeleitet wird, welche in dünner Rieselschicht vom Luftstrom bestrichen an den Innenwandungen der Rohre (d) herabrieselt und unten durch das Rohr f unter Bildung eines Laugenverschlusses in ein Becken geleitet wird, aus welchem die Lauge über die ganze Breite der Sohle des Verbrennungsherdes b verteilt den Feuergasen entgegen in dünner Schicht herabrieselt.

Die auf diesem Wege nicht verdampfte Lauge wird durch Schlitze i in ein Becken k geleitet, in welches gleichzeitig die aus dem Betriebe sich stetig neu ergebende Lauge eingeleitet wird, um von hier aus mit der durch e eingeflossenen Dicklauge gemischt durch die Pumpe l auf das Rieselrohrsystem d gefördert zu werden, durch welche Anordnung also der in dem Verbrennungsofen nicht vollständig verdampfte Laugenrest einem Kreislauf über das gesamte Verdampfsystem fortgesetzt unterworfen wird. Die durch die Rohre c abziehende Luft wird durch ein Gebläse e in das Rohr g geleitet und ist vermöge ihres hohen Gehaltes an Wasserdampf ganz besonders geeignet, dem in g gebildeten Gasgemisch als Verbrennungsluft zu dienen, weil der dabei entstehenden partiellen Wassergasfeuerung bereits der fertig gebildete Wasserdampf als solcher zugeführt und die ganze Dampfwärme gewonnen wird. Die dabei entstehende höhere Verbrennungstemperatur zersetzt die erübrigenden Gase und führt dieselben in Verbindungen über, deren Geruch als lästig nicht mehr empfunden wird.

Die grosse Heiz- und Verdampffläche, welche das Rieselsystem gewährt, steigert die Leistung der Anlage erheblich. Eine Anzahl von Rieselapparaten seit langer Zeit im Betriebe bürgt für die Betriebssicherheit.

Der Ofen ist aus ökonomischen Gründen in dieser einfachen Form gewählt. Die Trennung seiner Sohle durch den Schlitz i von dem Schmelzofen a ist eine einfache und praktische Lösung der oft gestellten Aufgabe der Verbindung des Verbrennungs- und Schmelz-Ofens.

Für den Fall, dass man es mit dickeren Holzzellstofflaugen zu thun hat, ist es bereits **wirklich gelungen**, ohne Mehrfach-Verdampfer und sogar mit nur geringen Anforderungen von Brennmaterial (Anheizmaterial) durchzukommen.

Herr Ingieur J. Schwager-Berlin spricht sich übrigens betreffend der Leistung der Verdampf-Apparate in einem Briefe vom Jan. 1902 auch mit Rücksicht auf früher Gesagtes wie folgt aus:

„Die Leistung der Heizflächeneinheit von Verdampfapparaten ist abhängig von der Wärmeleitung der Heizfläche, von der absoluten Heiztemperatur und von dem Temperaturgefälle.

Der Wärmeverbrauch zur Entwicklung der Gewichtseinheit Dampf wird nur von dem Druck und der Temperatur bestimmt. Er ist unabhängig von der Form der Heizfläche oder des Verdampf-Apparates.

Im allgemeinen wird derjenige Apparat die grösste specifische Verdampfung ergeben, welcher der Flüssigkeit die grösste Geschwindigkeit relativ zur Heizfläche u. die grösste Berührungsfläche gibt.

Diesen Anforderungen entspricht für Laugenverdampfung weder der Robert-, noch der Wellner-, noch der Yargan-, noch der Lillie-Apparat ganz, sie bleiben hinter den Versprechungen oft zurück.

Yargan und Lillie haben nur teilweise Benetzung der Rohrflächen; durch die Wirkung der Schwerkraft bilden sich bald Inkrustationen und Verstopfungen. Dies ist auch der Grund, weshalb diese Apparate in Deutschland nicht mehr angelegt werden. Die Robert-, Wellner- etc. Apparate müssen alle mit dem lästigen Schaumübertritt und daraus entstehenden Verlusten rechnen. Auch Neubäckers Schaumbrecher nützt diesen Systemen nur soviel, als er die Leistung der Apparate drückt.

Ich habe mir die Aufgabe gestellt, alle Laugenschaumverluste auszuschliessen und die kostenlosen Wärmequellen der Fabrik auszunutzen, ehe ich kostspielige Frischdampfwärme an-

Digitized by Google

wende. Dabei sehe ich von sog. Dampfüberhitzung, welche auch empfohlen wurde, ganz ab, weil überhitzter Dampf, solange er dies ist, sehr langsam seine Wärme abgibt.

Mein Rieselapparat erfüllt für Laugenverdampfung alle vorgesagten Bedingungen, wenn er für diesen Zweck richtig gebaut wird, seine Reinigung ist auch ohne Betriebsunterbrechung möglich; ich hoffe, da das Billigste im Betriebe schliesslich doch das Feld erobert, dass mein Rieselapparat in Zukunft wie früher anderwärts so auch in der Zellstofffabrikation mehr Aufnahme finden wird.

Betreffs der Kondensatoren bemerke ich' dass nur ein, und zwar ein den Verhältnissen entsprechend richtig konstruirter und bemessener Kondensator nötig ist. Die Ermässigung des Druckes und der Siedetemperatur durch Kondensation hängt nur von der richtigen Bemessung und Wirkung der Kühlfläche ab. Die möglichste Erwärmung der Kühlflüssigkeit bis auf die Siedetemperatur der der geringen Spannung entsprechenden Grade bedingt den Wasserverbrauch.

Auf das Vacuum hat die Kühlwassertemperatur bei Gegenströmung keinen Einfluss Wenn zu wenig Wasser aufgegeben wird und wenn dabei die Wasseroberfläche in Berührung mit dem Dampf ungenügend entwickelt ist fällt das Vacuum und bei einigen Gegenstrom-Kondensator-Konstruktionen finden dann die lästigen Betriebsstörungen statt, welchen alle ungenügend bemessenen Katarakt-Kondensatoren ausgesetzt sind.

Meine Wendelstufen-Berieselung zeigt derlei Uebelstände nicht, mehr als 100 Kondensatoren dieser Art arbeiten tadellos!

Für die Zellstoffindustrie haben meine Riesel-Kondensatoren schon deshalb höhere Bedeutung, weil sie als Kondensatoren und als Verdampfer gleichzeitig wirken. Zu diesem Zwecke werden die Rohre einerseits mit Dampf und andererseits mit Lauge beschickt und die Lauge wird in dünner Rieselschicht sehr viel besser wie bei Yargan und Lillie verteilt im Luftstrom zur Verdampfung gebracht, so zwar, dass die Rohre jeder Zeit mitten im Betriebe gereinigt werden können. Meine Kombination der Laugenverdampföfen mit Rieselapparaten beseitigt übrigens jede nennenswerte Geruchsbelästigung. Von Bedeutung ist die Wärmeausnützung des Abdampfes und des Kondensates, und dass die Kondensate ohne Nachteil für Dampfkesselspeisung und andere Betriebszwecke vollständig rein gewonnen werden, sowie die Rein- und Vollwertigerhaltung der Heizfläche.

Meine Anlagen zur Kondensat-Berieselung funktioniren tadellos, auch dann, wenn der Dampf vor der Verwendung in der Dampfmaschine überhitzt worden ist.

Verfasser dankt für die zur Klärung der bei der Laugeneindickung auftretenden Fragen beitragenden Mitteilungen, muss aber ohne eigene praktische Erfahrung die Vertretung der Vorzüge der Rieselapparate und der Laugeneindampföfen mit Rieselapparaten für Zellstofflaugen dem Herrn Einsender überlassen.

Herr Eduard Theisen, Baden-Baden hat mit seinem »Centrifugal-Verfahren zur Verdampfung, Destillation, Absorption getrennt oder gemeinschaftlich in einem Apparat« sich von der Arbeit im Vacuum, welches durch eine Luftpumpe erzeugt wird, frei gemacht.

Er führt die zu verdampfende Flüssigkeit in 1 bis 2 mm starker Schicht mit grosser Geschwindigkeit. Die zwangsweise, spiralförmige Bewegung der Flüssigkeit an inneren Cylinderflächen wird durch starken Luftdruck von Centrifugenflügeln hervorgerufen. Letztere berühren die Flüssigkeit nicht, blasen aber die daraus entweichenden Dämpfe und Gase ab. Die Centrifugenflügel erzeugen durch Schrägstellung im Apparate eine geringe Luftleere und führen die freiwerdenden Dämpfe und Gase mit Druck ab.

Mit zwei zusammenarbeitenden Verdampfkörpern (ein dritter gleich grosser steht in Reserve) à 20 qm also zus. 40 qm Heizfläche (der Einzelapparat braucht 25 PS. Betriebskraft) will Theisen 100 cbm 4—5° Bé Strohstoffablauge in 24 Stunden soweit eindampfen, dass die verbleibenden 10 cbm Dicklauge, in heissflüssigem Zustande Flammöfen oder Feuerungen unter den Apparaten zugeführt, verbrannt werden können. Der Brennwert der Inkrusten soll allein 30 cbm Wasser aus den Laugen verdampfen. Man spart also 33⅓ % des sonst zum Eindicken nötigen Brennmateriales. Die Feuerungsgase heizen die Apparate erst von aussen und treten dann in das Innere derselben, um ihre letzte Wärme abzugeben.

Da in den Verdampfern nur eine Temperatur ähnlich der Siedetemperatur des

Digitized by Google

Wassers herrscht, so entstehen nach Theisen bei der Eindampfung keine üblen Gerüchte. Auch die unvermeidlichen Gerüche der Verbrennung der Rückstände in den Flammöfen sollen durch Absorption in den Apparaten, ferner durch angeordnete lange Kühlleitungen, welche die sämtlichen Gase abführen, oder durch eingeschaltete Kondensatoren auf ein Mass zurückgedrückt werden, dass von einer Belästigung der Nachbarschaft in polizeilich unzulässiger Weise nicht gesprochen werden kann.

Das Theisen-Centrifugal-Verfahren soll nach Bericht eines Freundes in mehreren Zellstofffabriken Deutschlands eingeführt sein und sich gut bewährt haben.

Von Herrn Theisen selbst erfolgte bei Anfrage und Bitte um nähere Auskunft keine Autwort.

Verdampfung durch die Ofenabgase.

Die Verdampfung des Wassers aus den Ablaugen ohne Aufwendung anderer Wärme als der, welche durch günstige Verbrennung der in den Ablaugen enthaltenen Inkrusten etc. der früher gekochten Pflanzenkörper entwickelt werden kann, ist das Ziel, welches den Fachmännern in den letzten Decennien vorgeschwebt hat.

Auf S. 229 linke Spalte hat Herr Willi Schacht den Brennwert des Strohstoff-Ablaugenpeches von 1,5 bis 1,6 sp. G gleich 2800 Calorien (oder Wärmeeinheiten) pro kg angegeben.

Nach anderen Forschern hat ein kg Fichtenholz einen Heizwert von über 5100 WE. Man rechnet nun, für eine Gewichtseinheit Cellulose sind 2 Gewichtseinheiten Holz nötig. Zwei kg Holz haben einen Brennwert von über 10 200 WE. Den Heizwert von dem bei der Fabrikation verbleibenden 1 kg Cellulose hat man auf etwa 4200 WE. bestimmt, folglich sollten in der Ablauge eines Kilogramm Cellulose noch über 5800 WE. stecken.

Die Karlsruher amtl. Versuchsanstalt (Hofrat Prof. Dr. Bunte) hat thatsächlich in einem Kilogramm Wasserbadrückstand einer Sulfitholzzellstoff-Ablauge rund 3700 WE. ermittelt; ebenso wurde in Karlsruhe der lufttrockene Rückstand eingedickter Celluloseablauge einer Strohstofffabrik in der Berthelot-Mahlerschen calorimetrischen Bombe untersucht; er ergab im Mittel à kg 2546 Wärmeeinheiten, und es ist theoretisch nichts dagegen einzuwenden, wenn angenommen wird, ein guter Prozentsatz dieser Heizkraft lasse sich praktisch nutzbar machen.

Das Ziel dieser Nutzbarmachung der in den Ablaugen steckenden Heizkraft ist in den letzten Jahren insoweit erreicht, als eine Kombination der Sulfatschmelz-, rotirenden Laugeneindick- u. Laugenverdampf-Oefen für dickere (etwa 16° Bé) Holzzellstoffablaugen geglückt ist. Nur ein Anfeuern und ein Nachheizen bei besonderen Zwischenfällen mit Brennmaterial hat sich als notwendig herausgestellt.

An dieser Stelle interessirt zunächst nur der letzte Teil die Fortschaffung des grössten Teiles des Wassers aus den Ablaugen. (Ueber die vollständige Einrichtung folgt später Näheres.)

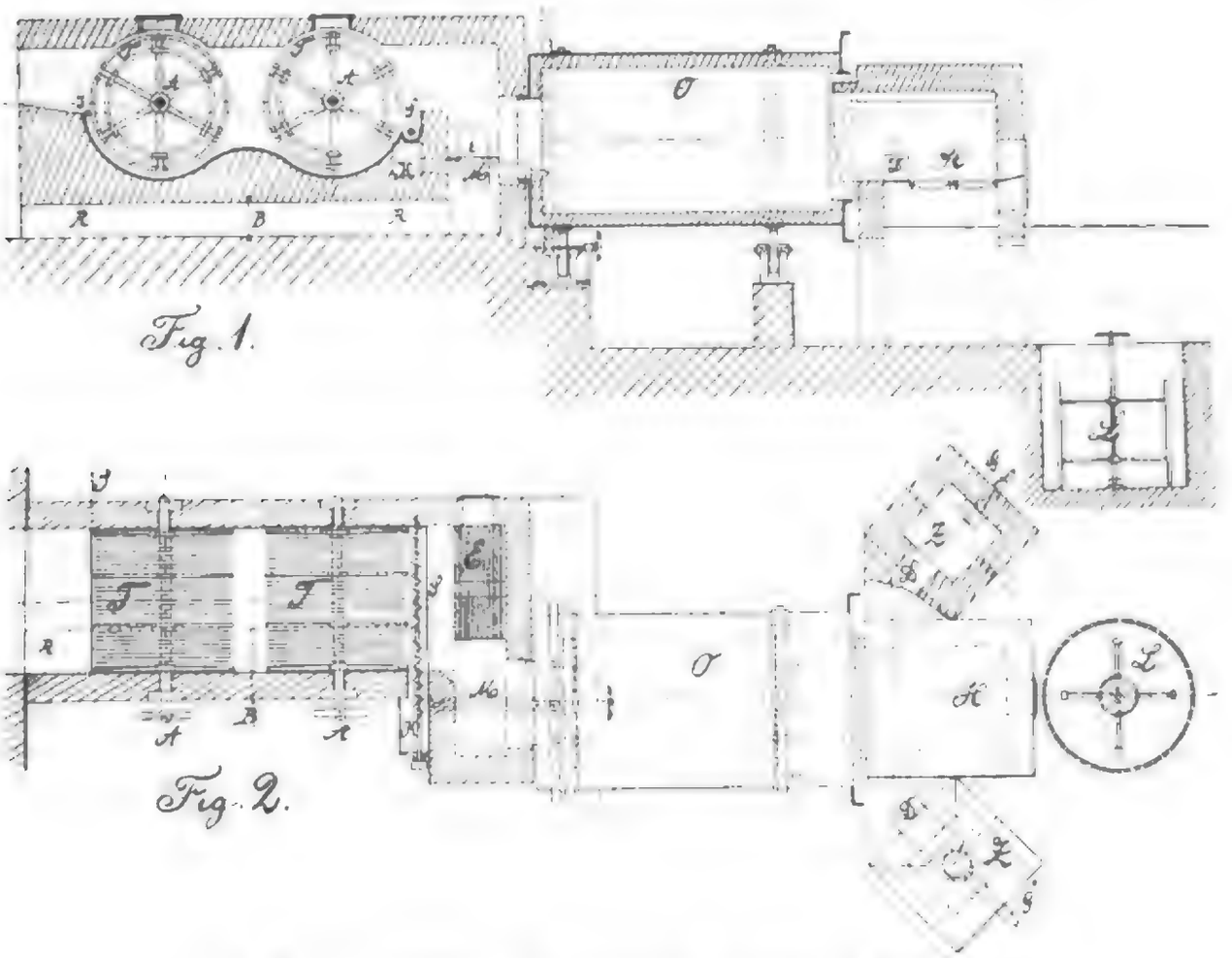
Der Ablaugen-Eindickapparat von G. F. Enderlein in Akerö pr. Bettna (Schweden.)*

Dieser höchsteinfache, dabei hochleistungsfähige Apparat besteht, wie Fig. 1 und 2 Taf. 93 verdeutlichen, aus zwei Tauchtrommeln T, deren äussere Umfänge mit je 32 Stück Kreisringen aus Blech von 2400 mm äusserem, 1500 mm innerem Durchmesser besetzt sind. Die Breite der Ringe (radial gemessen) beträgt nach obigen Massen 450 mm. Die einen solchen aus 6 Stück 1½ mm dicken Blechsektoren zusammengenieteten Ring umschliessende Oberfläche ist 5,52 qm gross. Die zwei Ringtrommeln mit zusammen 64 Ringen bieten nach der Rechnung eine Oberfläche von rund 354 q m. (Herr Enderlein gibt 400 qm an.)

Die 32 Ringe jeder Trommel werden von 4 sechsspeichigen Armkreuzen getragen. Mehrere die Ringe und damit auch die Armkreuze zusammenhaltenden Bolzen fixiren durch 75 mm lange Gas-

* Wochenblatt Jg. 1901, S. 3263/66 zuerst veröffentlicht.

Digitized by Google



Taf. 93 Laugeneindick- und Sodacalcinir-Apparat G. F. Enderlein.

rohr-Zwischstücke die gegenseitige Entfernung der Ringe und die Breite der Trommeln = 2450 mm. Die 4 Armkreuze sind auf starken Wellen A festgekeilt und werden durch entsprechende Zahnradvorgelege und Riemenscheiben mittels Riemen angetrieben. Die Wellen machen 9 Umdrehungen pro Minute haben also am Umfange eine Geschwindigkeit von 1,131 m/sec.

In das doppelmuldenförmig gestaltete Laugengefäss laufen per 24 Stunden 70 bis 80 cbm etwa 16° Bé starke Ablauge bei J ein, die Ringtrommeln T tauchen unten in dieselbe ein und werden dadurch stetig benetzt. Nun liegen die Ringtrommeln mit ihrem oberen Teil in einem Fuchs, durch den die heissen Verbrennungsgase des Ofens streichen. Rechnen wir, dass die Ringoberflächen zu $^1/_6$ in die Ablaugen eintauchen, so bieten die Ringe den Ofengasen reichlich 300 qm Heifläche dar und es findet eine äusserst lebhafte Verdampfung des Wassers aus den Ablaugen statt.

Es bilden sich aus der Lauge im Doppelmuldenbassin etwa 25 cbm zähflüssige Dicklaugen von 35 - 38° Bé und Klumpengebilde, welche von der rechts liegenden Ringtrommel in den Trog mit starker Blechschnecke S gehoben werden. Die aus 3 mm starkem Schmiedeeisen gefertigte Schnecke S hat etwa 250 mm Durchmesser, 200 mm Steigung und macht 45 Umdrehungen pro Minute; sie fördert die dicke Lauge in den Kasten K, wo sie einen gelochten Blechboden behufs Verteilung der Klumpen passiren muss. Aus dem Kasten K fliesst die Dicklauge durch das gegen Verbrennen und Anbrennen der Lauge mittels einer Rohrumhüllung geschützte Rohr M in den rotirenden Ofen O, wo die weitere Austreibung des Wassers und das Ausbrennen des grössten Teiles der brennbaren Bestand-

Digitized by Google

teile der Laugen unter Wärmeentwickelung stattfindet.

Die Höhe der Lauge im Bassin ist nur so hoch zu halten, dass die Ringoberflächen sich ordentlich benetzen.

Der Feuerrost E wird nur zum ersten Anfeuern und bei Unregelmässigkeiten während des Betriebes benutzt. Er tritt z. B. in Thätigkeit, wenn die Lauge zu dünn ist, oder die Wärme des rotirenden Ofens nicht zur genügenden Verdickung genügt. Unter dem Trommelbassin ist noch ein zweiter Reservefuchs R eingebaut, der gewöhnlich durch den Schieber B verschlossen ist, der aber vorübergehend durch Oeffnen von B in Funktion tritt, wenn die Trommeln stehen und der Ofenbetrieb nicht unterbrochen werden soll.

Wenn die zum Abdampfen bestimmte Ablauge 16° Bé stark ist, braucht man nur bei Ingangsetzung auf E und H etwas anzufeuern. Sind dann der rotirende Ofen O und die Schmelzöfen Z in richtige Hitze gekommen, so genügt die bei Verbrennen der Inkrusten etc. der Holzzellstofflauge entstehende Wärmemenge, um ohne jede Aufwendung von anderem Brennmaterial den Eindampf- und Calcinir- und Schmelzprozess ordnungsgemäss durchzuführen. Herr Enderlein hat also das den Fachleuten seit lange vorschwebende Ideal der Wiedergewinnung der Natronsalze erreicht.

Die in $\frac{1}{150}$ der wirklichen Grösse dargestellte Anlage genügt nach Mitteilungen des Herrn Enderlein, um jährlich 4600 t Schmelze zu erzeugen, d. h. es müssen pro Tag 13,5 t = 13500 kg Schmelze fertig werden.

Nehmen wir an, 15 % des Schmelzegewichts ergebe sich aus dem Sulfatzusatze, so bleibt für Schmelze aus den Kochlauge 11475 kg täglich. Die Lauge komme 16° Bé stark ins Bassin und verlasse dasselbe 38° Bé stark, so dicken unter Annahme, dass die Dünnlauge 143 kg, die Dicklauge 460 kg à cbm Schmelze enthält $\frac{11475}{143} \sim$ 80 cbm Dünnlauge in $\frac{11475}{460} \sim 25$ cbm Dicklauge ein. Es sind also 55 cbm = 55000 l Wasser in 24 Stunden von zwei Ringtrommeln mit 300 im Fuchs liegenden Quadratmetern Heizfläche verdampft.

Es verdampft also 1 Quadratmeter Heizfläche in der Stunde $\frac{55000}{24 \cdot 300} \sim$ 7,64 kg Wasser.

Dies ist erreicht mit einem Apparat, der weniger komplizirt als ein Mehrkörperverdampfer ist, der gar keinen Dampf verbraucht und der keine gross intelligente Bedienung verlangt.

Diese Enderlein'schen Erfolge bedeuten also einen epochemachenden Fortschritt in dem Natronzellstofffach. Es arbeiten mit besten Resultaten 2 Anlagen in Bamble (Norwegen) seit 1893, 3 Anlagen in Frânö (Schweden) seit 1896 und 2 Anlagen in Wermbol (Schweden) seit 1900; auch sind neuerdings weitere etwas abweichende Enderlein'sche Konstruktionen in Skandinavien in Betrieb gekommen.

Auf Anfrage, wie der Apparat sich bei dünneren Holzzellstoff- oder stark verdünnten Strohzellstoff-Ablaugen bewähre, sagt Herr Enderlein, dass sein Apparat s. W. für Strohlaugen noch nicht angewendet sei. Mit Laugen unter 10° Bé Stärke habe er überhaupt keine Erfahrung.

Bei 10° Bé Holzzellstoff-Ablauge brauche man schon auf 1 t Zellstoff 15 hl ~ 1250 kg Steinkohlen, welche auf dem Nebenherde E verbrannt würden.

Die Eindickung dünner Ablaugen auf 12°, resp. 16° Bé Stärke dürfte vorteilhafter mittels Vacuumapparates oder in einem Röhren-Dampfkessel geschehen.

Wenn man bei Anwendung seines Apparates statt des Schornsteines einen Ventilator anwende, so würde man zu noch besseren Resultaten kommen, denn man könnte dann die Temperatur der abgehenden Ofengase bis auf 90° C herunterbringen, also grössere Wärmemengen nutzbar machen.

Ueber die hier von Enderlein erwähnte Anwendung von Röhren-Dampfkesseln zum

Digitized by Google

Verdampfen des Wassers aus dünnen Ablaugen und die vorteilhafte Nutzbarmachung dieses Dampfes ist bereits vorn S. 198 rechte Spalte und S. 206 rechte Spalte die Rede gewesen, dieselbe wird uns auch weiter unten bei Besprechung der neuen Ofenkonstruktionen noch wieder begegnen.

Vergegenwärtigt man sich, dass die Eindickung der Zellstoff-Ablaugen in solchen Röhren-Dampfkesseln bis auf 16° B unschwer möglich ist und dass mit dem Enderlein-Apparat die weitere Eindickung und Schmelzung ohne besondere Aufwendung von Brennmaterial erwiesen ist, so scheint es auch bei Dünnlaugen das Vorteilhafteste, Brennmaterial nur unter den Dünnlaugenröhrenkesseln aufzuwenden. Die Kosten für Herstellung des Dampfes, resp. für die Eindickung hat man so der Regenerirung gar nicht zu belasten, da der gewonnene Dampf für Dampfmaschinenantrieb, Kochen und Heizen Verwendung finden kann.

Es darf jedoch nicht verschwiegen werden, dass der auf diese Weise gewonnene Dampf unangenehm riecht und im Betriebe manche andere Unzuträglichkeiten mit sich bringt.

Da es allein auch bei den Enderlein'schen Eindick-Einrichtungen nicht ohne üble Gerüche abgehen dürfte, so wird man in Gegenden mit empfindlichen Nachbarn, wie vielfach bei uns in Deutschland, der Vacuum-Verdampfapparate nicht wohl entbehren können.

Herr Willi Schacht, jetzt Papierfabrikant in Weissenfels (Saale) hat übrigens zu Ende 1901 die Enderlein'schen Einrichtungen in Scandinavien studirt; er berichtet darüber wie folgt:

„Ich habe mich davon überzeugt, dass es Herrn Enderlein schon seit vielen Jahren gelungen ist, aus den Ablaugen der Natronstoff-Fabrikation ohne Extraaufwand an Brennstoff die Salze zu regeneriren. Mehrere Enderlein-Anlagen, welche ich sah, hatten überhaupt keine Feuerungsanlagen. Das periodische Anheizen derselben geschah mittels Holz, welches in die Schmelzöfen und in den Rotary geworfen und angezündet wurde. Die grossen Erfolge und Hauptvorteile, welche Enderlein erreicht hat, beruhen, meiner Ansicht nach, darauf, dass Enderlein physikalisch und chemisch die Ablaugen resp. das Ofengut ganz anders vorbereitet und aufarbeitet, bevor die Salzaschen zum Ausbrennen, Calciniren und Schmelzen kommen. Das Eindicken der Ablaugen in Verdampfkörpern mittels Heizdampf bringt die Massen zur Dichte von Syrup oder Pech. Solche Laugen sind sehr rein und dicht, pechartig glänzend; deren Verwandlung in Trockengut erfolgt aber langsam und schwer, da die abtreibenden Körper und Gase aus der Masse schwierig fortkönnen und die dichte Lauge die zersetzenden Verbrennungsprodukte nur ganz allmählich und schlecht aufnimmt.

Enderlein mit seinen Scheibenverdampfern treibt bei verunreinigten dünnen Laugen nicht nur das Wasser aus, sondern beginnt bereits in den Dünnlaugen durch Wärme, Kohlenstoff und Kohlensäure (das Endprodukt der Verbrennung von dem Rotary resp. den davorliegenden Schmelzöfen) eine sehr durchgreifende Aenderung und Zersetzung der Massen.

Die gewonnene Enderlein-Dicklauge ist physikalisch und chemisch ganz anders beschaffen wie die Dicklauge der Vacuumapparate, sie ist bedeutend besser geeignet für die weitere Aufarbeitung. Das Trockengut aus solchen Dicklaugen ist sehr leicht und schnell herzustellen, es ergibt eine krümelige, poröse, amorphe Masse, die leicht zündet und schnell brennt.

Das Trockengut aus Apparat-Dicklaugen erscheint demgegenüber ganz dicht als zähe, zusammenhängende Masse, die sehr schmierig ist und Klumpen bildet, welche schwer zum Brennen kommt und deren calc. Salze langsam schmelzen. Diese wesentlichen physikalischen Verschiedenheiten sind natürlich auch von grossem Einfluss auf die Güte- und Mengenleistung der Anlagen. Die Enderlein-Anlagen behandeln die Laugen andauernd und sehr durchgreifend im heissen Kohlensäurestrom, wobei Wärme und CO_2 die gelösten organischen Stoffe der Ablaugen ausfällt und zersetzt, sie geben stets ein Produkt, das reich an Carbonaten und arm an Sulfiden ist, und in der Mengenleistung übertreffen sie die Vacuum-Dicklauge verarbeitenden Fabriken ganz bedeutend. Ich glaube nicht zu viel zu sagen, wenn ich die Mehrleistung auf das Doppelte angebe.

Carbonatreiche und sulfidarme Ablaugen ergeben weiterhin viel weniger Geruchsübelstände ab, als die Apparate-Dicklaugen mit den grossen Reduktionsmengen Schwefelnatrium aus dem zugeschlagenen Sulfate.

Bei dünnen Ablaugen 4—6° Bé, wie sie die Stroh- und Esparto-Zellstoff-Industrie hat, wird man die Ablaugen-Aufarbeitung ohne Mehr-

Digitized by Google

körper-Verdampfer zweckmässigst wohl nicht vornehmen können, doch lässt sich hierbei Zweckmässigkeit mit dem wirtschaftlichen Enderlein-System unzweifelhaft verbinden.

Herr Schacht teilt noch mit, dass es in neuester Zeit der Maschinenfabrik Th. u. A. Frederking, Leipzig-Plagwitz gelungen ist, dicke Zellstoffablauge in besonders konstruirten Hochdruck-Verdampfapparaten zu verkoken. Eine erste Anlage dieser Art wird demnächst in einer Strohstofffabrik in Betrieb kommen.

Neue Ofenkonstruktionen.

Als Einleitung zu diesem Abschnitt sollen zunächst einige allgemeine Bemerkungen über den Bau und die Materialien der Calcinir- resp. Schmelzöfen vorausgeschickt werden.

Verfasser besitzt als früherer Natronzellstoff-Fabrikant Erfahrungen aus der Zeit vor mehr als 25 Jahren. Er blieb indes während der seitdem verflossenen Zeitperiode auch mit den Fortschritten der neueren Zeit in engerer Fühlung.

Winke betreffend Konstruktion und Erbauung der Oefen.

Was die Ofenausführung anlangt, so ist auf deren kunstgerechte Konstruktion in soliden Verhältnissen, auf tadellosen Verband und Ausführung mit möglichst engen Mörtelfugen strenge zu halten. Eine Beachtung der Regeln der Ofenbautechnik ist unerlässlich. Konstrukteur und Ausführender müssen sich mit den Einwirkungen scharfen periodischen Feuerns auf Mauerwerk und mit den durch Dimensionirung der Feuerräume, durch Gewölbe, Feuerbrücken etc. erzielbaren pyrometrischen Effekten gut vertraut machen. Die Gewölbe sollten, soweit dies der Effekt zulässt, mit nicht zu geringen Stichhöhen ausgeführt werden. Die Feuerbrücken sollten negativ, d. h. nicht horizontal, sondern in der Mitte nach unten hin etwas durchschlagend gebaut werden. Ich habe die Dauer der von mir gebauten Sodaofenfeuerbrücken auch durch Aufsetzen einer einfachen Streckerschicht, die später nach Wegbrennen leicht erneuert werden konnte, sehr verlängert.

Der Herstellung dichter Ofensohlen ist die grösste Aufmerksamkeit zu widmen, da grosse Kapitalien durch Versickerung der Ablaugen resp. Schmelzsalze verloren gehen können.

Ich fand für zweckmässig, die Calcinir- (resp. Schmelz-) Herde mit Eisenplatten unter dem Sohlenmauerwerk zu unterlegen und in den Ofenräumen, wo die Ablauge noch dünn ist, die Sohlen von Böden eiserner Pfannen bilden zu lassen, wobei die Pfannenseitenwände durch innere Ausmauerung gegen Verbrennen geschützt wurden.

Diese früher angebrachte Vorsicht ist bei der heutigen Arbeitsweise, wo nur dickere Laugen in die Oefen kommen, überflüssig.

Eine gute Fundirung, weit unten tief ins Fundament gehende, oben stark gesicherte Anker (alte Eisenbahnschienen, doppelte ⌶ oder I Eisen etc.) sind für die Lebensdauer des Ofens von hoher Bedeutung.

Während die Disposition einiger alter Oefen-Anlagen schon vorn S. 195—206 Berücksichtigung fand und die der neueren weiter unten beschrieben werden soll, sei über feuerfeste Steine und sonstige feuerfeste Materialien zunächst Ausführlicheres mitgeteilt.

Baumaterial der Oefen.

Das Baumaterial für unsere Wiedergewinnungsöfen ist für die Rentabilität der Anlage von höchster Wichtigkeit. Die Wahl desselben seitens der Fabrikanten hat mit vollem Verständnis der hohen Beanspruchung durch Wärme, sowie durch mechanische, und durch chemische Einwirkungen bei der Ofenarbeit zu geschehen.

Diese Beanspruchungen liegen sehr verschieden.

Hat man noch das reine Natron- oder alte Sodaverfahren und calcinirt man die Asche im Ofen fertig, so haben die inneren Ofenteile verhältnismässig grosse Temperaturdifferenzen zu ertragen; ausserdem soll das Steinmaterial die starken mechanischen Zumutungen durch eiserne Krücken, Brecheisen etc. ertragen; es soll

Digitized by Google

bei hohen Hitzegraden nicht sintern und schmelzen, sich unter Hitze- und Laugen- wie glühende Aschen-Einwirkung nicht auflösen.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den Oefen der Sulfatfabrikation, anders bei rotirenden gegen feststehende Oefen etc.

Bei Sulfatschmelzöfen kommt ausser einer verhältnismässig sehr hohen Temperatur noch eine starke chemische Beanspruchung durch die schmelzenden Alkalien hinzu.

Die rotirenden Calciniröfen haben nur einen geringen Verschleiss des Ofenmateriales, wenn es sich um entsprechend in Verdampfapparaten eingedickte Ablaugen des Natronverfahrens handelt.

In der Jugend der Zellstofffabrikation, in den 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts, war derjenige Ofenstein, dem man die beste Leistung nachsagte, der englische feuerfeste Stein, Marke »Ramsay«. Der Abfall und Bruch desselben wurde zerstossen und galt mit etwas Kalkmilch angemacht als bestes feuerfestes Bindemittel.

Verfasser beobachtete beim Calciniren der Soda aus Holzzellstoff-Ablaugen ein sehr verschiedenes Verhalten der im Handel erhältlichen englischen Steine, sodass trotz äusserster Sorgfalt bei Mauerung des Ofenherdes oft ein allzubaldiges Verzehren der Wangen eintrat. Er schloss damals, dass das englische Fabrikat doch qualitativ auch sehr verschieden ausfiel.

Heute haben wir in Deutschland eine ganze Anzahl von Firmen, die feuerfeste Steine für alkalische, saure und basische Prozesse vorzüglich geeignet herstellen, so dass wir in dieser Richtung vom Auslande unabhängig dastehen.

Das Material der inneren Ausfütterung unserer Calcinir- und Schmelzöfen ist nun verschiedenen Beanspruchungen ausgesetzt. Man kann unterscheiden:

A. Die Beanspruchung der inneren Teile des Ofens nur durch hohe Hitzegrade der Feuer- und Verflüchtigungsgase und grelle Abkühlung (obere Seitenwandteile und Gewölbe).

B. Die Beanspruchung der inneren Teile des Ofens, welche der Lösung durch die Dicklaugen, durch die Asche, resp. die Schmelzen und gleichzeitig wechselnd hohen und niederen Hitzegraden ausgesetzt sind (untere Seitenteile und Sohlen).

Für Seiten- und Sohlenausfütterung ist noch der mechanische Angriff durch die Eisenwerkzeuge zu berücksichtigen.

Die Untersuchungen von Hempel und Jezierski*) „Ueber Steine, welche gegen schmelzende Alkalien und Schwefelalkalien beständig sind" verdienen an dieser Stelle der auszugsweisen Wiedergabe. Darnach hat sich der in Scandinavien, Südtyrol und Nordamerika vorkommende Topfstein (Lavezstein, Giltstein, Lavezzi, Pierre Mollaire) als Ausfütterung von Oefen, in welchen Alkalien und Schwefelalkalien geschmolzen werden, sehr gut bewährt.

Es wurde ein aus Norwegen stammender Topfstein (Speckstein) quantitativ untersucht. Es ergaben sich folgende Bestandteile:

SiO_2	44,25	pCt.
CaO	3,40	„
Fe_2O_3	4,20	„
FeO	7,65	„
Al_2O_3	4,25	„
MgO	20,70	„
Na_2O	4,70	„
Cl	0,20	„
H_2O	10,60	„

Bei Silberschmelzhitze (etwa 954° C) 1 Std. in geschmolzener Soda erhitzt, verlor dieser Stein 0,4 %; 45 Minuten in einem Gemisch von 100 Soda, 40 Schwefel erhitzt verlor dieser Stein 0,02 %. (Es war das Schmelzstück nach dem Erkalten mit Wasser gelöst und das Rückständige gewogen).

In gleicher Weise hoch feuerfester Chamottestein geschmolzener Soda ausgesetzt verlor 54,3 pCt. seines Gewichtes! —

Der Topfstein hielt Gusseisenschmelzhitze (etwa 11—1200° C) aus, ohne zu schmelzen, bei Stahlschmelzhitze (etwa 13—1400° C) jedoch floss er.

*) Chemische Industrie Jg. 1896 No. 9, welche s. Z. auf Anregung von Schacht erfolgten.

Digitized by Google

Lehm von der Ziegelfabrik Mockritz bei Dresden zeigte bei der chem. Analyse:

$Si O_2$	72,80	pCt.
$Fe_2 O_3$	4,03	„
$Al_2 O_3$	10,50	„
Ca O	0,63	„
Mg O	0,33	„
Na_2 2	5,65	„
$C O_2$	0,09	„
$H_2 O$	5,64	„

Man sieht, dass diesem Lehm gegenüber dem Topfstein besonders der Magnesiagehalt fehlt.

Die Stassfurter IIa Magnesia ist nun das Industrie-Abfallprodukt, welches die grössten Mengen Magnesia enthält; so zeigen Analysen von IIa Magnesia

$Si O_2$	3,43	pCt.
$Fe_2 O_3$	0,13	„
$Al_2 O_3$	5,11	„
Mg O	83,78	„
Cl	0,66	„
$S O_4$	1,86	„
$C O_2$	0,73	„
$H_2 O$	3,98	„

Der natürliche Dolomit enthält auch grössere Mengen Magnesia neben Kalk.

Ein Dolomit von Ostrau bei Riesa enthielt

$Si O_2$	5,13	pCt.
$Fe_2 O_3$	2,31	„
Fe O	1,56	„
Ca O	27,84	„
Mn O	2,77	„
Mg O	16,79	pCt.
$C O_2$	42,33	„
$H_2 O$	0,80	„

Es wurde nun Lehm und IIa Magnesia gemischt im Verhältnis

I	142	: 100
II	309	: 100

Die Gemische waren unschmelzbar bei Silber- und Gusseisen-Schmelzhitze, bei Stahlschmelzhitze schmolzen beide.

Mit Schwefelalkalien geschmolzen ergab Mischung I 0,12 pCt., Mischung II 0,18 pCt. Gewichtsverlust.

Mit Soda geschmolzen ergab Mischung I 0,02 pCt. Gewichtsverlust, Mischung II wurde vollständig zersetzt.

Die Mischung I ist also noch widerstandsfähiger gegen Alkalien als der Topfstein, dagegen weniger feuerbeständig.

Mischung III. 236 Teile Dolomit und 325 Teile Lehm werden gemischt und bei Silberschmelzhitze gebrannt. Es resultirte ein fester Stein, der gegen

Schwefelalkalien	0,01	pCt.	Verlust
Soda	0,05	„	„

zeigte und gegen Salzsäure sehr beständig war.

Der erhaltene künstliche Stein zeigte sich ausserdem noch feuerbeständiger als der Topfstein.

Fassen wir die Resultate dieser wertvollen Forschungen in einer Tabelle zusammen.

Material resp. Mischung.	Wichtige Bestandteile				pCt. Verlust in geschmolzener		Schmelzbarkeit bei Schmelztemperatur		
	$Si O_2$	$Al_2 O_3$	Ca O	Mg O	Soda 1 Std. erhitzt.	100 Soda 16 Schwefel 45 Min. erhitzt.	des Silbers	des Gusseisens	des Stahls
Topfstein	44.25	4.25	3,40	20,70	0,4	0,02	schm. nicht	schm. nicht	schmilzt
Chamotte	?	?	?	?	54,3	—	„	„	schm. nicht
Lehm	72,80	10,50	0,63	0,33	—	—	—	—	—
Magnesia II	3,42	5.11	—	83,78	—	—	—	—	—
Dolomit	5.13	—	27,84	16,79	—	—	—	—	—
I. Mischung	44.25	6.20	11,90	7.13	0,02	0,12	nicht	nicht	schmilzt
II. „	56.25	7,90	7.28	20.7	100,00	0,18	„	„	schmilzt
III. „	44.25	6,80	12,08	7,26	0,05	0,01	„	„	schm. nicht

Digitized by Google

Mischung III vermag also nach diesen Versuchen und Untersuchungen den Topfstein bezüglich Unlöslichkeit in schmelzenden Alkalien vollkommen zu ersetzen, in Bezug auf Feuerbeständigkeit übertrifft er den Topfstein wesentlich.

Hempel und Jezierski empfehlen daher die Teile des Ofens, welche mit schmelzenden Alkalien in Berührung kommen, in Steinen oder Masse der Mischung III herzustellen, die übrigen Teile aus Chamottesteinen oder Dinassteinen*) zu mauern und in Oefen, wo sehr hohe Temperaturen in Betracht kommen, zwischen Mischung III und Chamotte eine schmale Schicht von reiner Magnesia einzulegen.

Für diese Schicht dürften sich auch Magnesiaziegel eignen.

C. Bischof sagt**) über Magnesiaziegel:

„Das meistbenutzte Rohmaterial ist steirischer Magnesit aus dem Veitschthale, während der magnesiareichere griechische nicht so gern genommen wird. Totgebrannter Magnesit schwindet um 25 % und wird steinhart, gibt gemahlen ein sandiges Pulver, das eines Bindemittels bedarf. Das Bindemittel besteht je nach den Zwecken, welchen die fertigen Ziegel dienen sollen, aus Thon, Kieselsäure, Theer, Soda, oder Chlormagnesium. Die besten Magnesiaziegel halten Platinschmelzhitze aus."

Schacht sagt im Anschlusse an Vorstehendes:

Der Topfstein wird seit 10 Jahren von vielen scandinavischen Zellstoff-Fabriken mit bestem Erfolge verwendet. Er ist ausgezeichnet für die Calcinir- und Schmelzöfen geeignet und zwar infolge seiner ausserordentlich hohen Dichte. Das specifische Gewicht des Topfsteines kommt beinahe doppelt so hoch wie das der besten Chamotten, welche am Markte sind. Der Preis des Speicksteinmaterials stellt sich in Deutschland aber auch 4 mal teurer als unser bestes Thonmaterial.

Natur-Topfstein sintert selbst in den höchsten Temperaturen nicht und sein Schmelzpunkt liegt weit über 1700° C. Bei ca. 1500° C fängt der Topfstein an weich zu werden und in solchem Zustande verträgt er keine mechanische Bearbeitung mehr. Der bekannte Ingenieur und Fachkollege Hartmann-Christiania hat vor vielen Jahren den sachgemässen Abbau des Naturtopfsteines im grossen Style ins Leben gerufen und seitdem ist das Speicksteinmaterial im regelmässigen Handel zu haben.

Auf Basis der Arbeiten von Geheimrat Hempel über den Topfstein habe ich die Herstellung eines noch besseren Kunstproduktes vor Jahren in die Wege geleitet. Mehrere Chamottefabriken haben in exaktester Weise die Steine nach Hempels Analysen hergestellt. Das Kunstprodukt ergab aber Misserfolge, es war sehr unterschiedlich in der specif. Dichte vom Naturprodukt.

Magnesitsteine sind gut geeignet für Calcinir- und Schmelzöfen. Der sehr hohe Preis des Materials hat aber auch stets seine Verwendung beschränkt.

Ueber Magnesiasteine von Paul Mansfeld, Budapest (100 kg 14—15) M. teilt ein anderer Fabrikant mit, dass diese zwar sehr sehr teuer, aber das weitaus beste Material für Oefen mit basischem Schmelzgut darstellen.

Bei der Bewertung von für die Alkali-Wiedergewinnung geeigneten Steine kommt es übrigens erfahrungsgemäss weniger auf die hohe Basicität, als besonders auf möglichst dichtes Gefüge des Steines an. Deshalb ist ein hochbasischer, aber poröser Stein oft ganz unbrauchbar, während ein dichter bis zum Sintern gebrannter, viel Kieselsäure enthaltender Stein ausgezeichnet im Schmelzfeuer steht.

Sehr grosse Steine sind deshalb, weil sie nur schwer dicht zu erhalten sind, wenig geeignet, für den Ofenbau verwendet zu werden.

In den nachfolgenden, dem Verfasser eingesandten Mitteilungen über bewährte Steine wird daher mit Recht Gewicht auf die Dichtheit des Steinmateriales gelegt.

Die Firma Gustav Schulze, Dresden-A., Johann-Georgen-Allee 10 liefert:

I. Feuerfeste Thonsteine 1. Normalformat 250×125×65 mm, ca. 2600 Stück 10 000 kg wiegend, franco Waggon Dresden à 1000 Stück M. 75.—, Keilsteine, Formsteine und Mörtelmaterial in ent-

*) Steine aus englischem Dinassand geformt und gebrannt.

**) Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1893, 41, 27.

Digitized by Google

sprechender Qualität werden ebenfalls geliefert.

Die Feuerfestigkeit Segerkegel 29 = 1710° C., mechanisch sehr fest und im Gefüge sehr dicht, Wasseraufnahme bis 5 pCt., Thonerdegehalt 22 pCt.

Dieser Stein hat sich in Sulfatöfen, wenigstens für die weniger exponirten Stellen, besser bewährt als die teureren Chamottesteine und ist durch oben genannte Firma in einer grossen Anzahl Strohstoff-Fabriken Deutschlands seit Jahren eingeführt und regelmässig bezogen.

II. Hochbasische Chamottesteine „G. S. D.", ebenfalls Normalformat, ca. 2800 Stück 10000 kg wiegend, franko Waggon Dresden à 1000 Stück M. 245.—, Keilsteine, Formsteine und Mörtelmaterial in entsprechender Qualität werden ebenfalls geliefert.

Chemische Analyse nach Prof. Dr. H. Seger & E. Cramer:

Glühverlust	0,34	pCt.	
Kieselsäure	51,79	„	
Thonerde	44,16	„	
Eisenoxyd	3,18	„	
Kalkerde	0,57	„	
Magnesia	—,—	„	100,04

Feuerfestigkeit Segerkegel 33 = 1790° C.

Thonerdegehalt mindestens 42 bis 43 pCt., mechanisch überaus fest, sehr dichtes Gefüge und damit geringes Adhäsions-Vermögen für Aufnahme von Lauge, was die Haltbarkeit der Steine sehr begünstigt. Das Material erhält sich an den exponirtesten Stellen des Sodaschmelzofens lange unverändert und ohne zu springen. Dieser neue Stein wird von den grössten Strohstofffabriken Deutschlands seit zwei Jahren regelmässig bezogen.

Die Vereinigten Chamottefabriken (vormals C. Kulmitz) in Saarau (Pr. Schlesien) bemerken, dass es speciell bei Sodacalciniröfen besonders darauf ankommt, dass das Steinmaterial möglichst dicht und hart gebrannt sei, damit die alkalischen Schmelzen nicht in das Innere der Steine eindringen und diese dadurch zersetzen können.

Für die Sohlen und Wangen derartiger Oefen kommen die hochthonerdehaltigen Qualitäten ✕✕, A und A c a der genannten Firma in Betracht.

Chemische Analysen von Prof. H. Seger & E. Cramer:

Feuerfestigkeit		Si O_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
✕✕	Segerkegel 34	52,5%	43,6%	1,6%
A	„ 33	62,5 „	35,3 „	1,6 „

A c a - Marke ist besonders dicht und hart gebrannt. Für die Gewölbe dürften sich die Schweissofenqualität O, Thondinas F und q✕ genannter Firma besonders eignen. F ist quarzreich und hochsauer und durch Nichtschwinden für den Ofenbau sehr empfehlenswert, darf aber mit Lauge und Schmelzen nicht in Berührung kommen. q✕ widersteht in höchster Hitze dem Schwinden ebenso gut, wie die Thondinas F und ist für Gewölbe passender als die ✕✕ Marke.

Für Gewichtsberechnung ist 1 cbm Chamottestein = 1850 kg anzunehmen.

Ueber Vermauern feuerfester Steine sagt die Firma: Dasselbe ist stets mit feuerfestem Mörtel engfugig auszuführen. Am einfachsten, bequemsten u. sichersten ist es, den fertiggemischten Mörtel (Chamottemehl allein ist nicht zu verwenden) gleichzeitig mit den Steinen von der Fabrik zu beziehen, 12 bis 15 pCt. des Steingewichts. Derselbe ist fertig gemischt und gemahlen, so dass derselbe, wie geliefert, nur mit Wasser anzumachen ist.

Es werden Chamottemörtel Ia Qualität f. d. Marken A, A c a, ✕✕ und q✕ = Dinasmörtel für die Gewölbe geliefert.

Es liefern ausser den genannten Firmen aber auch mehrere andere Werke z. B. die Fabrik für feuerfeste und säurefeste Produkte, Vallendar a. Rh., Act.-Ges. Didies-Stettin u. a. sehr brauchbare und vielfach angewendete Steine für unsere Oefen.

Neuerdings werden die Schmelzherdsohlen der Sulfatöfen auch statt aus künstlichem Steinmaterial aus Basalten und Phonolithen, also aus Natursteinen, welche zu Klötzen oder Würfeln behauen sind, hergestellt.

Dieses Material entstammt meist den sächsischen und böhmischen Mittelgebirgen.

Digitized by Google

Hier die Schmelzpunkte einiger Naturgesteine:

Kalk 3000° C Schmelzpunkt,
Quarz 1406—1440° C Schmelzpunkt.

nach C. Doelter

	Weichwerden	Flüssigwerden
Granit vom Bachergebirge	1230° C	—
Granit vom Predazzo	1150 „	1240° C
Phonolite von Teplitz	1010 „	1070 „
Aetnalava	962 „	1010 „
Basalt von Remagen	992 „	1060 „
Limburger (Basaltgestein v. Kaiserstuhl)	995 „	1050 „

Schacht schreibt darüber:

„Basalt ist sehr hart und äusserst dicht im Gefüge, so dass er bei den auf den Soda und Sulfatöfenböden vorkommenden Temperaturen nicht sintert. Das Material ist jedoch äusserst empfindlich gegen plötzlich wechselnde Temperaturen, es zerspringt, wenn es von kaltem Zustande schnell erhitzt wird, ebenso wird erhitzter Basalt durch kalten Luftzug schnell zerstört. Ein sorgfältiger Betrieb ist daher für seine vorteilhafte Verwendung unbedingt erforderlich. Behufs Herstellung der Ofensohlen werden bestens bossirte Basaltwürfel engfugig verpflastert und dabei sorgfältigst mit bestem Chamottemörtel erst trocken, dann nass ausgefugt".

Vielfach setzt man unter diese Basaltschicht noch eine andere gepflasterte Steinschicht.

Die Dauer eines solchen Herdes ist, relativ genommen, gross.

Die in der Hüttenindustrie seit langer Zeit angewendete Methode, die Wangen und Böden von Schmelzherden aus einem basischen feuerfesten Betonschlag herzustellen, hat schliesslich auch bei den Oefen unserer Industrie Anwendung gefunden.

Schacht hat 1901 das D. R. P. Nr. 126242 erworben und sagt in der Patentschrift:

Ofenfutter für Natron- und Sulfat-Schmelzöfen der Zellstofffabrikation.

Den Gegenstand vorliegender Erfindung bildet ein Ofenfutter für die Schmelzöfen der Salz wiedergewinnungsanlagen der Natron- und Sulfat-Zellstofffabrikation.

Die bisher als Ofenfutter verwendeten Materialien, wie Chamotten, Speicksteine, Topfsteine u. s. w., die vorwiegend aus Aluminaten, Silikaten u. s. w. bestehen, sind bei den hohen Temperaturen, welche bei der Calcination und dem Schmelzen der Ablaugensalze in genannten Oefen in Anwendung kommen, grösstenteils aufschliessbar und löslich. Die Ofenfutter verunreinigen und verderben also die gewonnenen Endprodukte, sie absorbiren die wertvollen Natronsalze, ihr schneller Verschleiss ist sehr kostspielig und schliesslich erschweren die gebildeten Natronverbindungen mit Thonerde und Kieselsäure die gesamte fabrikatorische Zellstoffarbeit.

Die Uebelstände und Störungen werden nun beseitigt, wenn das Ofenfutter aus einem gestampften Beton hergestellt wird, welcher aus gemahlenem, event. Magnesia-Eisen-Thonerdesalze haltigen Aetzkalk und ausgekochtem, wasserfreiem (destillirtem) Teer besteht.

Dieses Ofenfutter ist von absoluter Haltbarkeit und ohne chemische Beeinträchtigung des Ofenbetriebes bezw. der Ofenbestandteile und des Ofeninhaltes.

Der Teer dient lediglich dazu, um den Aetzkalk vor schneller Zersetzung durch äussere Einflüsse zu schützen und um ein Bindemittel abzugeben, das die verfeinerten Kalksalze wieder in zusammenhängende, feste Formen bringt, denen weder Fugen noch Lücken eigen sind. Der Aetzkalk selber erhält sich völlig unveränderlich gegen die hocherhitzten Ofensalze und feuerflüssigen Natronverbindungen.

Dieses betonirte Kalkfutter ist für horizontale Flammöfen als auch für Turmöfen, sowie für Drehöfen anwendbar.

Aehnliche Kalk- bezw. Magnesitteerbetons dienen bekanntlich mit Erfolg zur Herstellung von Ofenausfütterungen für Converter u. Cementbrennöfen. Doch ist die vorliegende Fütterung für Natron- und Sulfat-Schmelzöfen von jenen in Bezug auf den Zweck u. die Wirkung verschieden.

Die Eisen- und Stahlindustrie wendet ein Converterfutter an, das aus Dolomit oder Aetzmagnesia, mit etwas Aetzkalk und wasserfreiem Teer angemacht, besteht. Dieses basische Futter der Converter wirkt im Betriebe entphosphornd auf das Roheisen, es bilden sich Calcium- bezw. Magnesiumphosphate, welche flüssig werden und bei periodischer Entleerung in die Schlacke übergehen. Die Fütterungen halten 16 bis 24 Chargen ab und müssen dann erneuert werden.

Das basische Futter der Cementbrennöfen enthält einen bestimmten Thongehalt neben kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia. Es verhindert das Anbacken der Cementmasse auch

Digitized by Google

in der Weissglut. Nach und nach wird in geringem Masse die Oberfläche des Futters aufgeschlossen, es entsteht dann eine gebrannte Cementmasse daraus.

Das vorliegende basische Dauerfutter für Natron- und Sulfat-Schmelzöfen der Zellstofffabrikation besteht aus einer Mischung von event. Magnesia-Eisen-Thonerdesalze haltigem Aetzkalk mit wasserfreiem Teer. Im Betriebe sättigt sich das Ofenfutter mit Schmelzsalzen und bei den Ofentemperaturen entsteht eine unschmelzbare dichte Steinmasse, die von Feuer, Laugen und Schmelzen nach vorliegenden Erfahrungen auch dauernd nicht gelöst, zerstört und verändert wird und Laugen und Schmelzen nicht verunreinigen kann. Das Futter macht Boden und Wangen bezw. den Mantel des Schmelzofens auf viele Monate, ja auf Jahre widerstandsfähig gegen die auflösensende Wirkung der feuerflüssigen, ätzalkalischen Schmelzen, welche die bisher angewendeten Chamotten, Speicksteine u. s. w. schnell lösten und sich selbst verunreinigten.

Patent-Anspruch: Ein Ofenfutter für Natron- und Sulfat-Schmelzöfen der Zellstofffabrikation, bestehend aus einer Mischung von event. Magnesia-Eisen-Thonerdesalze haltigem Aetzkalk mit wasserfreiem Teer.

Nach Schacht werden für Betriebe mit Laugenpech, wo die Ablauge mit höchster Dichte in die Oefen kommt und gleich darin abgeschmolzen werden kann, demnach die früher besprochenen feuerfesten, gegen Alkalien widerstandsfähigen künstlichen Steine für die unteren Teile der Ofenwangen und die Herdsohlen entbehrlich, er setzt an ihre Stelle einen Beton aus Magnesia-, Eisen- und Thonerde haltigem Aetzkalk, der mit wasserfreiem Teer angemacht wird.

Einige neue Ofensysteme.

Sodacalcinirofen mit Doppelherd und Nachbrennkammer.

Das alte Aetznatronverfahren, welches in Gegenden, wo die Geruchsbelästigungen vermieden werden müssen z. Z. immer noch eine bedeutende Rolle spielt, bedient sich an manchen Orten noch der vorn S. 196 etc. abgebildeten und beschriebenen Flammöfen zum Eindicken und Calciniren. Meistens findet man indes auch hier diese Oefen durch Mehrfach-Verdampfstationen insofern unterstützt, als die 4—16° Bé Ablaugen der Zellstofffabrikation auf 30—38° Bé eingedickt und in Vorratsbassins abgedrückt werden. Letztere sind am besten im Ofengebäude in der Nähe der Oefen hoch aufgestellt, so dass diese Dicklaugen durch entsprechende verschliessbare Rohrleitungen periodisch in die Ofenherde abgelassen werden können.

Es hat sich dabei, Taf 94 Fig. 1 u 2 S. 249, als vorteilhaft herausgestellt, zwei Flammherde H_1 und H_2 hintereinander anzulegen und im Betriebe darauf zu sehen, dass einer dieser Herde in höchster Hitze ist, während der andere Herd aus dem Voratsbassin V mit eingedickter Ablauge frisch beschickt wird und bis hier die erste weitere Eindickung bis zum Krustenbilden und Brennen der Dicklauge erfolgt ist.

Das brennende Laugenpech wird im Laufe des Prozesses und besonders gegen Schluss desselben mehrfach umgerührt, aufgebrochen und gewendet. Allmählich kommen die Pechklumpen immer mehr zum Brennen, indem auf dem Roste R ein lebhaftes Kohlenfeuer unterhalten wird. Die brennenden Klumpen werden schliesslich mittelst eiserner Krücken von den Herden aus den Arbeitsöffnungen O in eiserne Karren gekrückt und nach einer der Nebenkammern N_1, N_2 oder N_3 geschafft, wo sie auf Haufen liegend bei nur schwachem Luftzuge in den fast dicht geschlossenen gewölbten Räumen in sich ausglühen, wobei sie Brenn- und Stinkgase entwickeln und allmählich zu weissen, porösen Soda-Aschen und Schlacken zusammensinken. Die sich in den Nebenkammern ergebenden Gase werden in einen Kanal A abgesaugt und über den Rost und die Herde geleitet. Sie verbrennen hier unter Wärmeentwickelung und leisten bei dem Eindickprozess der Laugen, sowie bei der Wasserverdampfung in einem Röhrendampfkessel K gute Dienste.

Durch Umsetzung der Schwefelverbindungen, resp. der übelriechenden Gase ist der dem Schornstein S entströmende Rauch so gut wie gleichbeschaffen dem einer gewöhnlichen Kesselfeuerung entströmenden

Digitized by Google

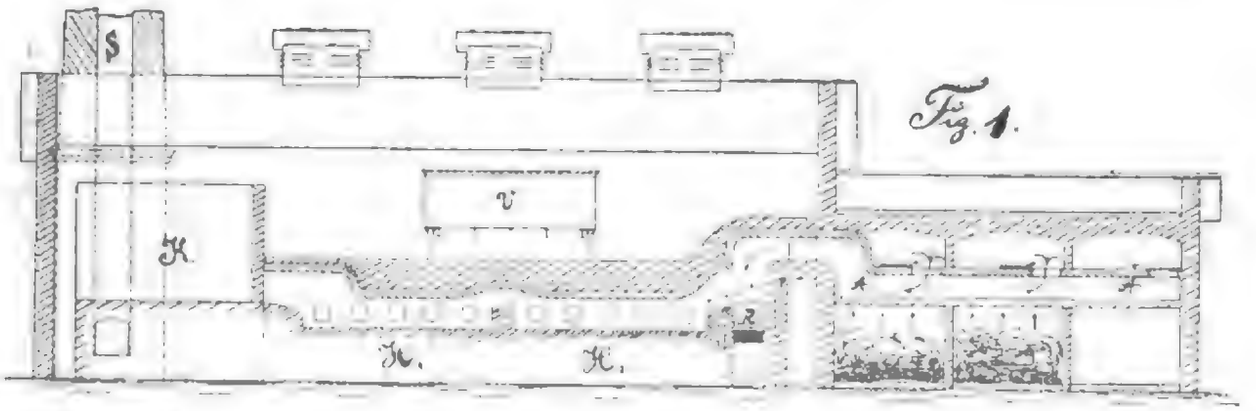


Fig. 1.

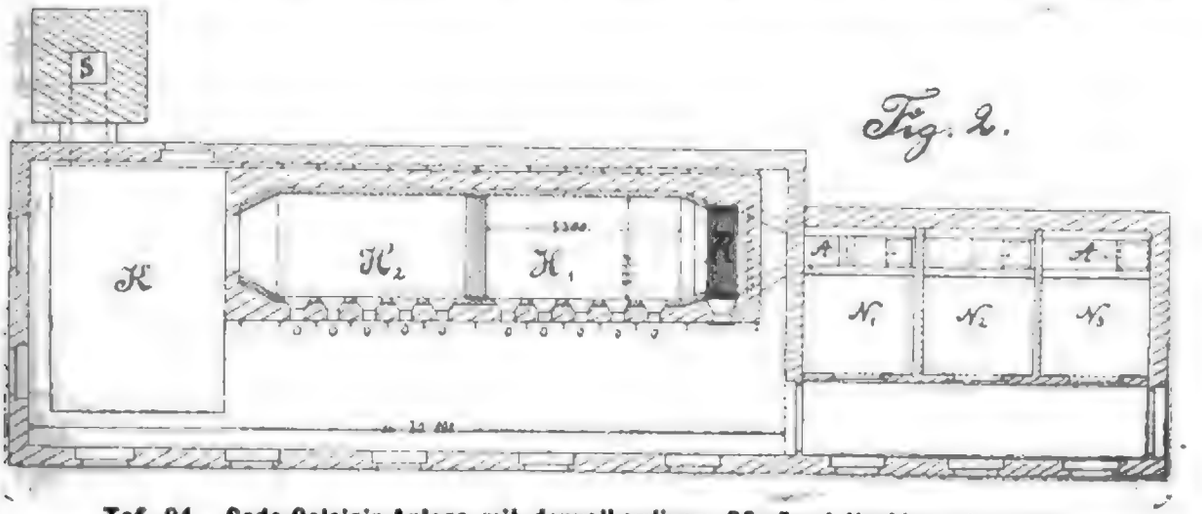


Fig. 2.

Taf. 94. Soda-Calcinir-Anlage mit doppelherdigem Ofen und Nachbrennkammern.

Eine Strohstofffabrik, welche durchschnittlich täglich 4,5 t gebl. tr. ged. Strohstoff fabrizirt, hat dabei 62,5 cbm Dünnlaugen von 5—6° Bé (Kocherabstoss- und Waschlaugen) auf im Mittel 30° Bé Dicklaugen einzudicken. In einer 300 qm Triple-Effet-Anlage wird diese Eindickung unter Verwendung des Abdampfes einer Hochdruckdampfmaschine von 140 PS. eff. besorgt. Nach der Tabelle IX S. 101 dieses Kapitels verbleiben etwa von den 62,5 cbm Dünnlauge 9,5 cbm Dicklauge. Es werden somit 53 cbm Wasser pro Tag verdampft. Ein qm des Apparates verdampft pro Stunde nur 53 000 : 24 . 300 = 7,36 l Wasser, wobei allerdings der Abdampf genannter Dampfmaschine mehr als ausreicht. Nach dem S. 212/13 und später Gesagten ist die Verdampfstation für über die doppelte Leistung gross genug, daher hier zu gross und bei 40 000 M. damaliger Anschaffungskosten zu teuer.

Aus den verbleibenden 9,5 cbm Dicklauge gewinnt man täglich auf einem doppelherdigen Ofen und unter Benutzung von drei Nachbrennkammern etwa 2,5 t Sodaasche (75% Na_2CO_3 enthaltend) bei Aufwendung von 1 t mittelguter westfälischer Kohle.

Die Hauptdimensionen der Anlage, auf der Skizze Taf. 94 dargestellt, sind folgende:

Feuerrost R 1,55 m lang, 0,68 m breit, = 1,054 qm,
Erster Herd H_1 4,1 m lang, 1,8 m breit, = 7,3 qm Fläche,
Zweiter Herd H_2 5,8 m lang, 1,8 m breit, = 10,4 qm Fläche.

Der erste Herd wird zweimal, der zweite Herd einmal in 24 Stunden gezogen. Auf 7,3 + 7,3 + 10,4 = 25 qm Herdfläche gewinnt man also pro Tag und Nacht das brennende Laugenpech, welches nach Ausbrennen in einer der Kammern N_1, N_2 u. N_3, welche je 3,6 m breit, 4 m tief und 2,75 m hoch sind, etwa 2,5 t Sodaasche liefert.

Herd H_1 leistet also pro qm in 24

Stunden durchschnittlich 200 kg, H₂ nur 100 kg Soda.

Empfehlenswert ist es, die Nachbrennkammern 3—3,5 m hoch zu bauen, da der Betrieb ergeben hat, dass die Deckengewölbe bei 2,75 m Höhe stark leiden und öfters Reparaturen verursachen.

Die beiden Ofenherde von Taf. 94 können auch nebeneinander angeordnet werden. Es ist dann darauf zu sehen, dass die Rauchgase in einem gemeinsamen hinteren Fuchse zusammentreten und die kälteren Schmokgase des einen frisch eingelassenen Herdes mit den erhitzten des anderen, im lebhaften Brennen sich befindlichen Herdes zusammen vermischen. Will man auf möglichste Beseitigung der Gerüche hinarbeiten, so wird es sehr empfehlenswert sein, in den Fuchs noch eine Feuerung zu legen, die mit scharfem Feuer unterhalten, die Geruchsgase verbrennt, oder so umsetzt, dass sie nicht mehr belästigend empfunden werden.

Helles Feuer von hoher Temperatur ist nämlich das eine der wenigen Mittel, durch welche die Geruchskalamität beschränkt werden kann.

Die Taf. 94 skizzirte Anlage hat in einer Gegend Norddeutschlands mit empfindlichen Umwohnern befriedigt. Diese Umwohner hatten gegen frühere Einrichtungen bei den Behörden mit Erfolg protestirt.

Die Eindickung der Laugen (statt in Mehrfachverdampf-Anlagen) in Dampfkesseln vorzunehmen und den so gewonnenen Kesseldampf für Betriebs- oder Heizzwecke zu verwenden, hat sich in einigen Gegenden Deutschlands auch bei Anwendung des Natronverfahrens nicht durchführen lassen, weil dieser Dampf sehr unangenehm riecht und die Umwohner der Fabriken sehr belästigte.

Freilich ist ein übler Geruch der Kondensate der Mehrfachverdampfstation zum ersten Eindicken der dünnen Strohablauge nicht ganz zu vermeiden, aber er tritt, sofern das Aetznatronverfahren angewendet wird, hier nicht gerade belästigend auf.

Anders beim Sulfatverfahren; hier werden die penetrant riechenden Abstossgase der Luftpumpe der Verdampfstation am besten über den Rostfeuerungen der Schmelzöfen verbrannt. Die auf den Schmelzherden aus der Dicklauge sich weiterentwickelnden Gase sollten dabei auch wieder durch helles heisses Feuer nach Möglichkeit geruchlos gemacht werden.

Geruchsbeseitigung s. weiter unten.

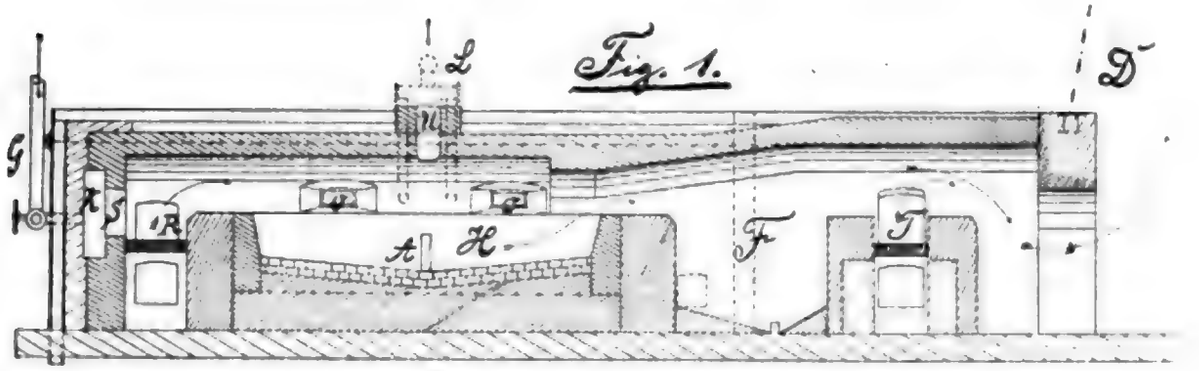
Ofen für Sulfatschmelze.

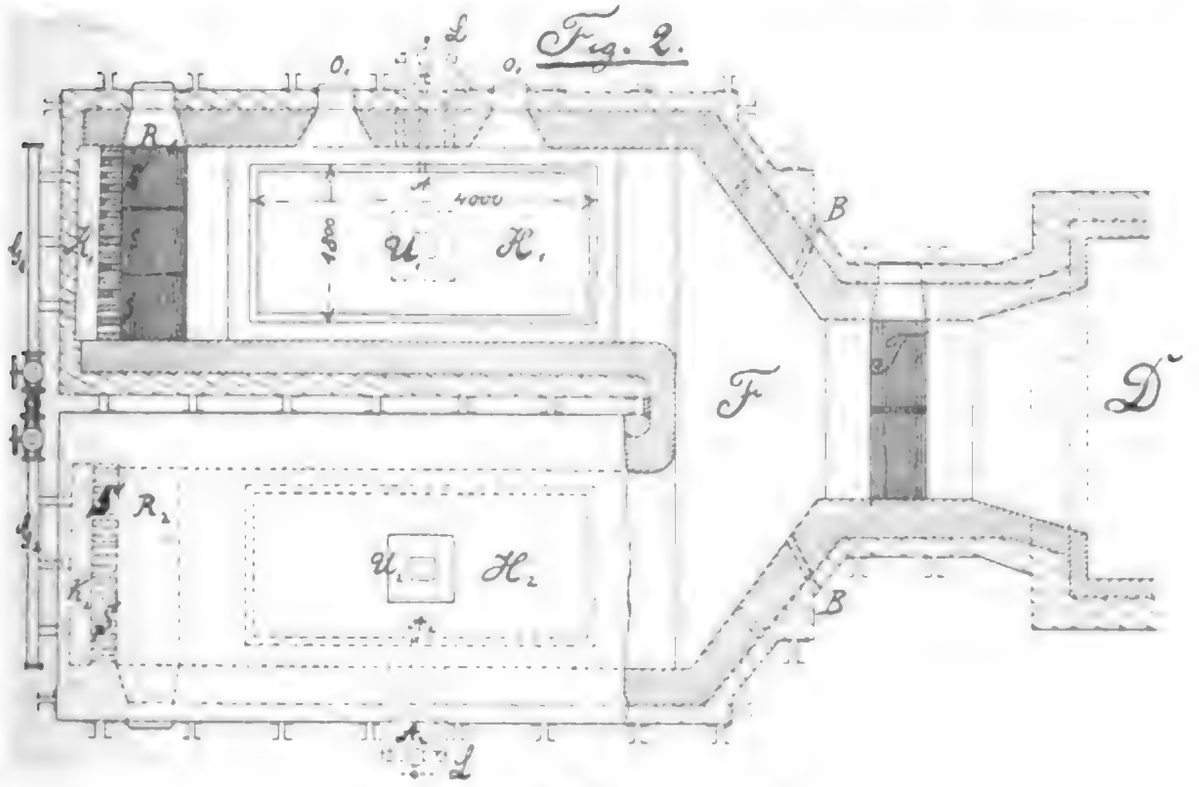
Auf Skizze Taf. 95 ist ein Schmelzofen für Sulfatarbeit gegeben. Der Darstellung wurden bewährte Konstruktionen nach Schacht'schen Zeichnungen und neue Ideen des Verfassers zu Grunde gelegt.

Wie aus dem Grundriss Fig. 2 erkenntlich, ist ein Doppelofen angenommen. Jeder Ofen hat einen Rost R, einen Herd H, beide Oefen haben die gemeinsame Fuchskammer F, in welcher sich Flugasche (Salze), event. auch Flugaschenschmelze unten ansammeln können. Der grosse obere Raum des Fuchses dient auch zur Vermischung der Abgase beider Oefen, so dass sich die ersten Schmokgase von H₁ mit den heissen Gasen von H₂, oder umgekehrt, gründlich durchmischen und mit den hocherhitzten Verbrennungsgasen der hinteren Rostfeuerung T von neuem durchmischt, verbrennen können. Das schliessliche hocherhitzte Ofengasgemisch wird zur Beheizung eines gleich an den Ofen sich anschliessenden Wasserröhren-Dampfkessels D ausgenützt; dieser Dampfkessel ist auf der Skizze nur in seinem Anschluss angedeutet.

Der Ofen kann mit gewöhnlichem Schornsteinzug, oder auch mit Gebläseluft arbeiten, welch letztere durch entsprechende, punktirt angedeutete Rohrleitungen L etwa in der Mitte des Schmelzherdes von der Seite her durch die Ofenwände hindurch eingeführt werden. Die Rohrleitung G am Kopfende der Oefen leitet die übelriechenden Gase der Luftpumpe der Verdampfstation (wenn eine solche, wie jetzt wohl überall, vorhanden ist) in die Sammelkammer K und von hier strömen die Gase durch viele Schlitze S der Kopfwand in den glühenden Feuer-

Digitized by Google



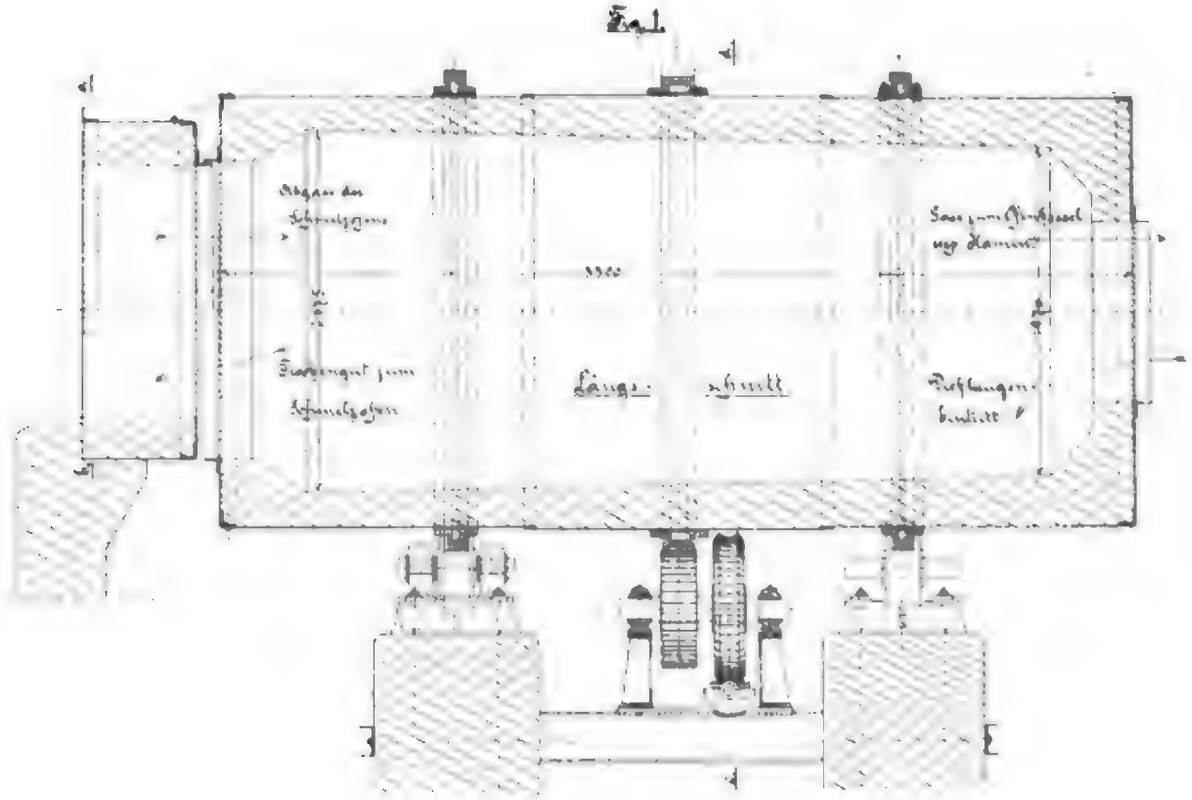


Taf. 95. Ofen für Sulfatschmelze.

raum über den Rost R, wo die stinkenden Schwefelverbindungen etc. in geruchlose Verbindungen umgewandelt werden. Die Herde haben ausser der Feuerthür zur Bedienung der Roste noch die Arbeitsöffnungen O (s. Fig. 1) in der äusseren Seitenwange und in dem Deckengewölbe eine Füllöffnung U zum Einlassen der Dicklauge auf den Herd. Die Feuerbrücken sind in bestem feuerfestem Material, die Herdwangen in Schacht'scher Stampfmasse, die Herdsohle in Basaltpflasterung und die Gewölbe in bestgeeignetem, feuerfestem Material ausgeführt, angenommen. Die Abstiche A der Schmelzherde haben eine Länge von etwa $^2/_3$ der Herdwangenhöhe und befinden sich mit ihrem unteren Punkt an der tiefsten Stelle der Sohle. Auch in der Fuchskammer kann man ein oder mehrere Abstiche für Flugstaubschmelze anbringen. Die Stellen B scheinen dafür am besten geeignet.

Der Doppelofen dürfte bei 4 m Länge, 1,8 m Breite jedes Herdes für Gewinnung von 5 t Sulfatschmelze in 24 Stunden genügen; jedoch ist es ein Unterschied, ob man ohne oder mit Pressluft arbeitet. Im ersten Falle liefert der Ofen weniger, seine Dauerhaftigkeit ist aber viel grösser. Die Pressluftarbeit gibt stets lokale höchste Erhitzungen im Ofen, die Dauer des Ofens wird verkürzt und es verflüchtigen sich mehr Salze. Der Pressluftdruck darf nicht zu hoch und die Düsen nicht zu spitz genommen wer-

Digitized by Google



Taf. 96. Rotirender Ofen.

den. Die Temperaturgrenzen in den Schmelzherdräumen liegen ohne Pressluft zwischen 900—950° C und steigen mit Pressluft bis zu 1100—1200° C.

Zum Bau dieser Sulfatschmelzöfen sagt Schacht:

Das Fundament ist in Kalkbeton auszuführen, dann wird der Ofen in Wange und Decke gemauert, wozu für die äusseren Seitenwandungen gewöhnliche rote Ziegelsteine genügen. Der übrige Bau erfordert hochfeuerfestes, basisches Chamottematerial mit grosser Dichte. Hierauf ist der Herd in der Sohle zu machen, soweit diese auch noch aus Kalkbeton besteht.

Dann muss der ganze Bau erst vollständig austrocknen, bevor mit dem Einstampfen des Dauerfutters D. R. P. Nr. 126242 (s. S. 247) begonnen werden kann. Für die Herstellung dieses Futters dienen besondere Vorschriften. Schliesslich werden die Basaltschichten trocken eingesetzt, zuerst mit trockenem und dann mit nassem bestem Chamottemehl ausgefugt.

Es mag noch erwähnt sein, dass das Patent-Dauerfutter erst kurz vor der Inbetriebnahme der Oefen einzustampfen ist.

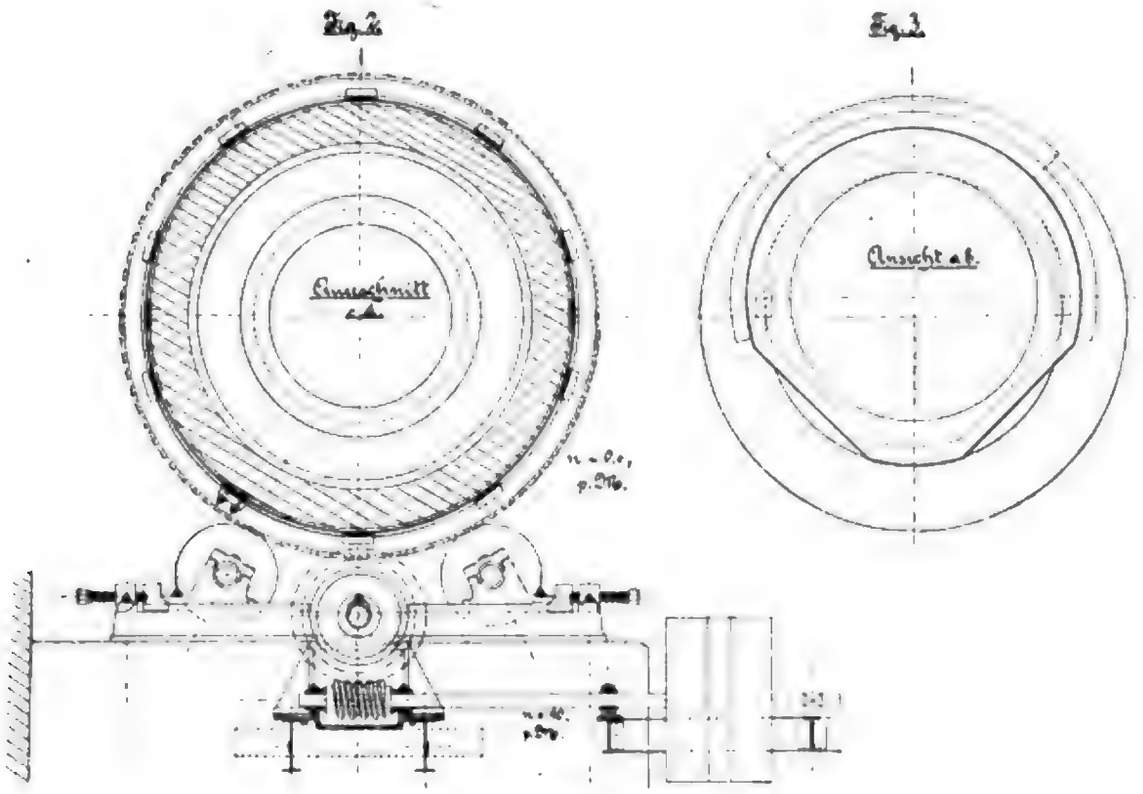
Ueber die Ofenarbeit gibt Schacht folgende Beschreibung:

Das Loch des Abstichschlitzes A Fig. 1 Taf. 95 wird mit Lehm oder Kalkmörtel zugestopft und verschmiert, das Laugenpech wird in den Ofen eingelassen. Das Sulfat, eventuell auch kohlenstoffhaltige resp. carbonisirende Materialien, z. B. Koks, Kalk werden durch die Arbeitsöffnungen O eingeschaufelt und von diesen Oeffnungen aus die Masse anfänglich durch- und umgekrückt, sie entzündet sich bald durch und durch. Die organischen Bestandteile verbrennen und die Massen erhitzen sich dabei so stark, dass die Salze flüssig werden. Periodisch erfolgt dann der Abstich in ähnlicher Weise wie bei Oefen der Eisenindustrie durch Anbohren des Abstichloches mittels eines Stahlrohrmeissels. Nach Auslaufen der Schmelze wird das Abstichloch wieder verstopft. Das erneute Füllen solcher Schmelzbetten darf nur mit hocherhitzter Lauge von möglichst grosser Dichte erfolgen, da sonst leicht Explosionen vorkommen.

Solche Ofenarbeit gibt sehr vollkommene Reduktionen des Sulfates. Es lassen sich hoch sulfidreiche Schmelzen erzeugen, wobei allerdings beträchtliche Salzverluste unausbleiblich sind.

Will man in solchen Oefen carbonisirte Endprodukte herstellen, so ist auf einen gehörigen Zusatz kohlenstoffhaltiger Materialien zu halten. Kohlensaurer Kalk kann nur in geringen Mengen zugeschlagen werden, da hierbei die Salze schwer schmelzbar werden.

Digitized by Google



Taf. 96. Rotirender Ofen.

Carbonisirende Arbeit verringert die Geruchsbelästigungen ganz bedeutend.

Mit weniger als 8—10 pCt. Schwefelnatriumgehalt kann man nicht gut arbeiten, da sonst die gute Schmelzbarkeit der Salze aufhört.

Drehofen. Rotirender Ofen (Rotary).

Taf. 96 Fig. 1, 2 und 3 stellt einen rotirenden Ofen dar, wie er von den Metallwerken vorm. J. Aders-Neustadt-Magdeburg in den letzten Jahren mehrfach ausgeführt wurde.

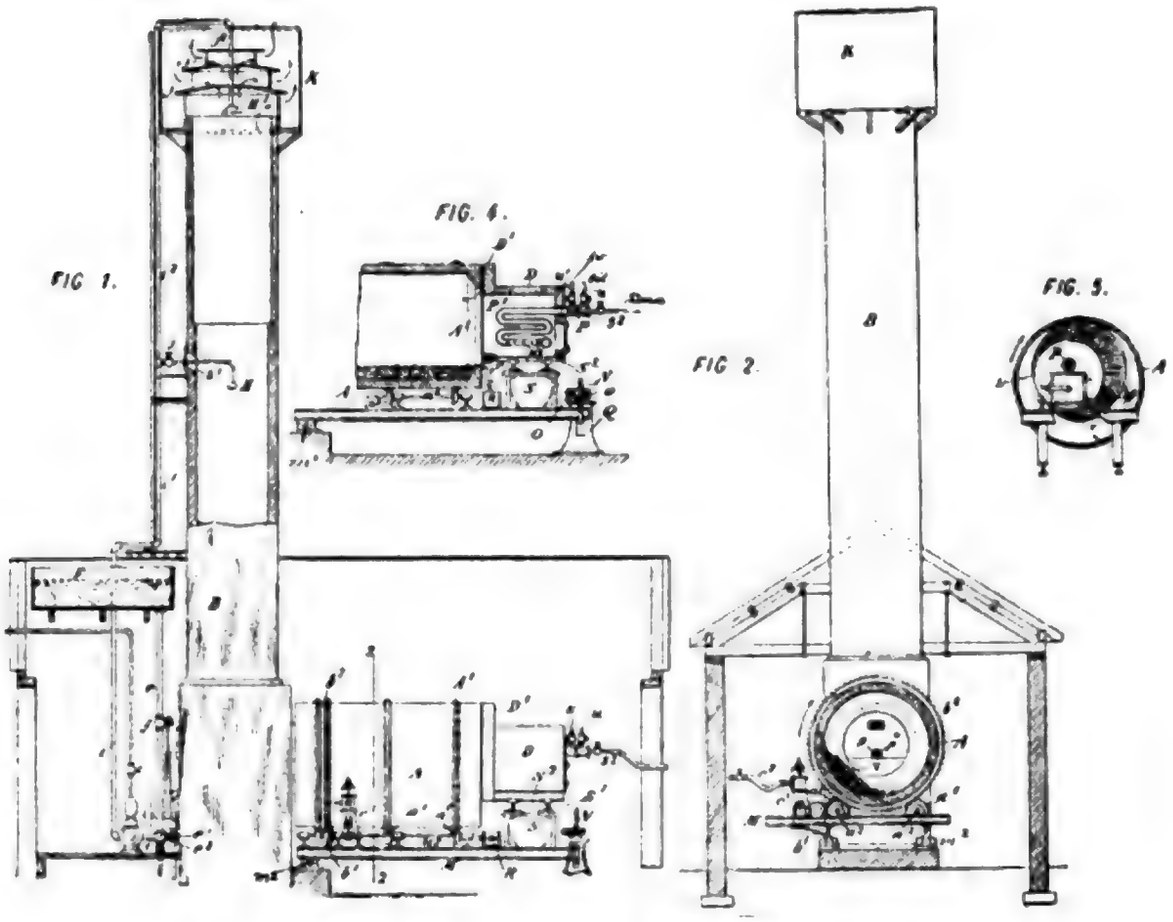
Der eigentliche Drehofen besteht aus einem mit feuerfestem hochbasischem Steinmaterial ausgemauerten, schmiedeeisernen Cylinder mit weiter linker Bodenöffnung für Eintritt der Heizgase und für Auswerfung des Trockengutes und mit engerer rechter Bodenöffnung, aus dem die Gase abströmen und durch welchen die Dicklaugen eingeführt werden.

Der Cylinder ist mit zwei aus nicht sprödem Material (Schmiedeeisen oder Flussstahl) bestehenden Laufringen gebunden und in der Mitte mit einem Zahnkranz versehen, so dass er mittels Riemenscheiben-Wechselvorgelege, Schnecke und Schneckenrad und Stirnradgetriebe in eine langsame Drehung versetzt werden kann. Der Drehofen wird von vier starken Rollen getragen und zu verhältnismässig leichter Drehung fähig gemacht, dabei sind die Rollen links (Fig. 1) mit seitlichen Rändern versehen; sie sind bestimmt, eine achsiale Verschiebung des Drehofens zu verhindern. Der Querschnitt (Fig. 2) und die Ansicht (Fig. 3) geben weiteren Aufschluss über Bauart und Antrieb sowie das Verhältnis der feststehenden Zu- resp. Abführungs-Vorlage der Schmelzofengase resp. des Trockengutes.

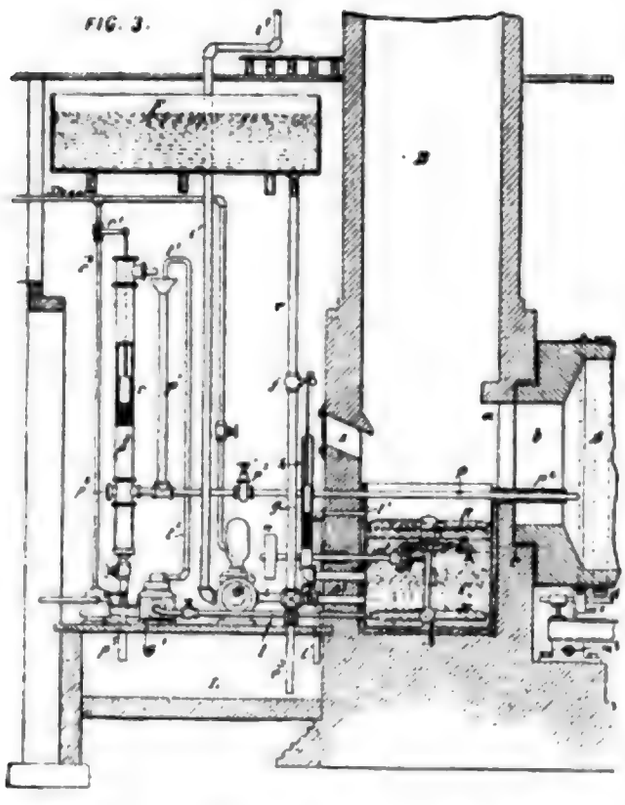
Dieser Drehofen ist in Verbindung gedacht mit einem Aders'schen (S. 217 Taf. 77 dargestellten) Triple-Apparate, welcher in 24 Stunden 110 cbm Holzzellstoffablauge von 12° Bé auf 44 cbm von 30° Bé (1,26 sp. G.) eindickt.*)

*) Es sind 3 Kocher angenommen, in denen 18 Kochungen in 24 Stunden ausgeführt werden. Der Triple-Apparat hat Körper von 2100 mm Durchmesser, jeder von 135 qm Heizfläche. Die Brüden passiren einen Gegenstrom-Oberflächenkondensator von 120 qm Kühlfläche, ferner einen Einspritzkondensator und die nasse Luftpumpe.

Digitized by Google



Taf. 97. Einordnung eines Drehofens für Sodawiedergewinnung (Amerika).



Taf. 97. Einordnung eines Drehofens für Sodawiedergewinnung (Amerika).

Der Drehofen verdampft aus den 44 cbm Lauge etwa 33,5 cbm Wasser.**)

Die Einordnung des rotirenden Ofens sei zunächst an einer älteren (1893) amerikanischen Soda-Wiedergewinnungs-Anlage Taf. 97, Fig. 1—5 gezeigt. Die erste Eindickung geschieht hier mittels hohen Turmes B, ähnlich der Darstellung Taf. 71 S. 198. Die im Turmbassin C (Fig. 3) sich ansammelnde Dicklauge wird durch ein in der Flüssigkeit laufendes Kegelradgetriebe in Bewegung gehalten und durch Pumpwerke in den rotirenden Ofen A geschafft. Hier wird die Dicklauge durch eine Petroleum-Vorfeuerung weiter eingedickt und calcinirt. Die Sodaasche fällt am rechten Ende des Cylinders in einen Sammelkasten R, aus dem sie kon-

**) An diesen rotirenden Ofen schliesst ein Röhren-Dampfkessel von 100 qm Heizfläche an, der aber für eintretende Pausen im Ofenbetriebe noch mit einer besonderen Hilfsfeuerung ausgestattet ist.

Digitized by Google

Fig. 1.

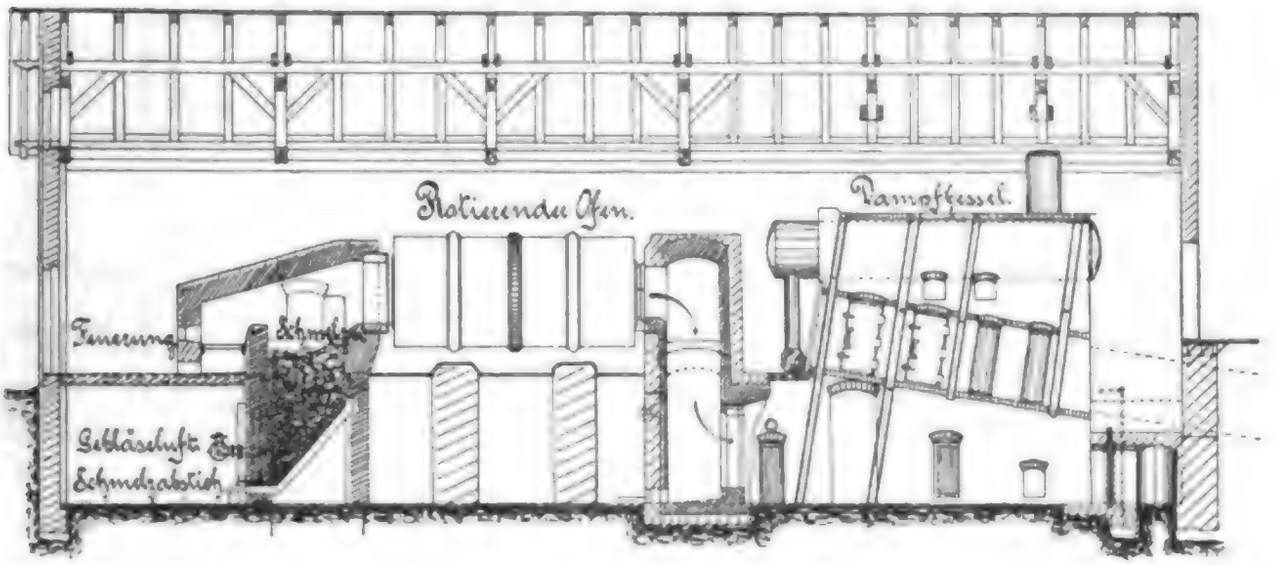
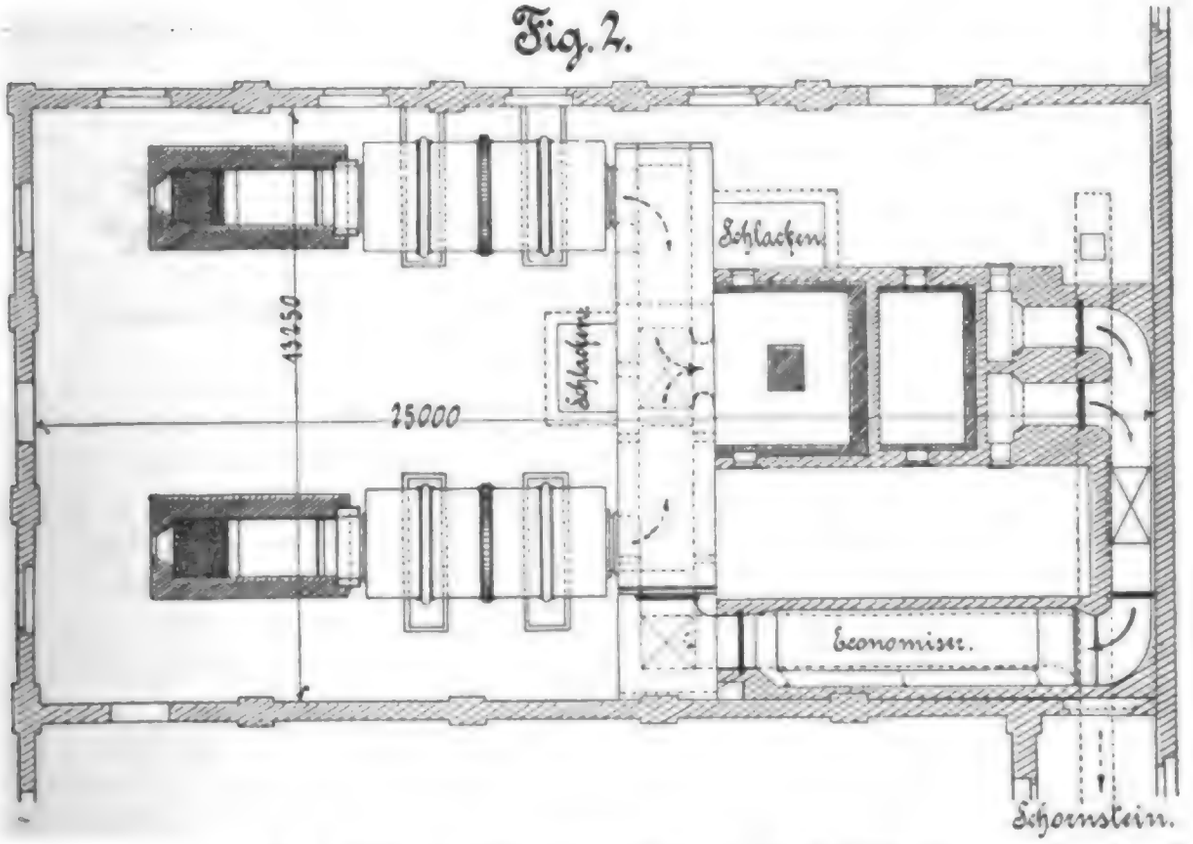


Fig. 2.

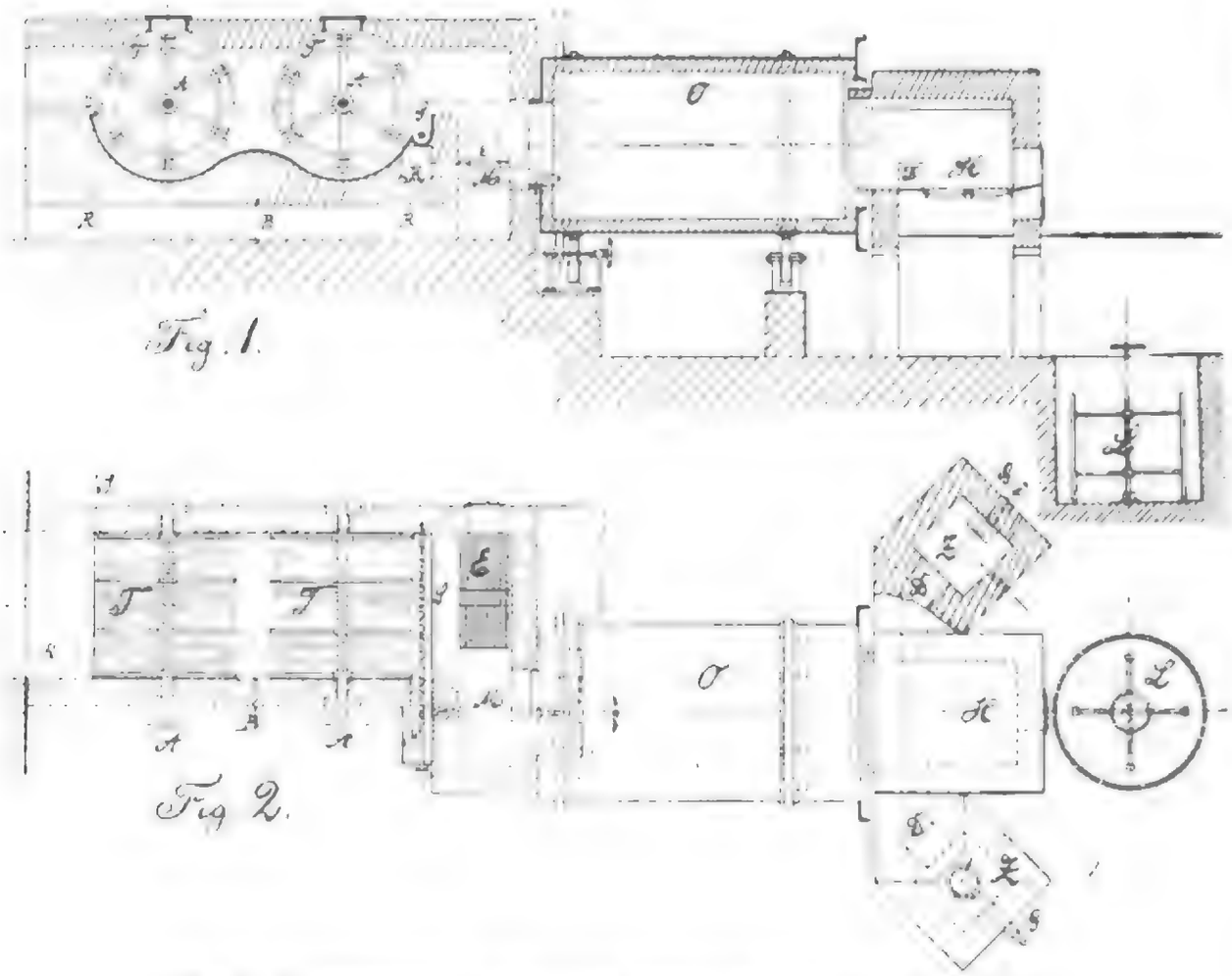


Taf. 98. Deutsche Wiedergewinnungs-Anlage (Sulfatverfahren).

tinuirlich durch eine Förderschnecke oder dergl. fortgeschafft werden kann.

Nach einer Beschreibung im Paper-Trade-Journal Jg. 1893 S. 457 wird das Petroleum mittels eines Dampfstrahlinjektors P (Fig. 4) durch Ventil u, ferner Luft durch Ventil u^1 angesaugt und verstäubt. Das Gasgemisch wird in dem Schlangenrohr P^1 hoch erhitzt und entwickelt, indem es sich beim Austritt aus feinen Oeffnungen des Schlangenrohrendes unten sofort entzündet, die hohe Wärme im Verfeuerungsraum. Die weitere Luftzuführung erfolgt durch den ringförmigen Zwischenraum zwischen A und Vorfeuerung P, welcher durch Verschiebung der Vorfeuerung veränderlich

Digitized by Google



Taf. 99. Laugeneindick- und Natronsalz-Schmelz-Apparat. G. F. Enderlein.

eingerichtet ist, um je nach Bedarf mehr oder weniger Luft in den Calcinir-Drehofen treten zu lassen.

Ein weiteres Beispiel der Anwendung der rotirenden Oefen gibt Taf. 98 S. 255 bewährte Wiedergewinnungsanlage einer deutschen Sulfat-Zellstofffabrik.

Links Fig. 1 im Längsschnitt, Fig. 2 im Grundriss erkennen wir oben eine gewöhnliche Rostfeuerung, unten die Gebläseluftzuführung und den Schmelzeabstich, dann folgt der Schmelzraum und der rotirende Ofen.

Diese Einrichtungen sind doppelt vorhanden. Die Abgase gehen durch gemeinsamen Fuchs nach einem Dampfkessel und umspülen schliesslich noch einen Economiser, so dass ihnen hinreichend Gelegenheit geboten ist, ihre Wärme soweit als thunlich abzugeben.

Ferner gehört hieher der bereits S. 238 bis 239 bezüglich der ersten Eindickung besprochene Wiedergewinnungs-Apparat von G. F. Enderlein in Akerö pr. Bettna (Schweden).*)

Taf. 99 sind die Fig. 1 u. 2 von S. 239 wiederholt und die ganze Anlage durch Fig. 3, 4 u. 5 weiter erläutert

Nach Angaben Enderleins werden mit den in etwa 80 cbm 16° Bé Holzzellstoff-

*) Zunächst sei noch eine irrtümliche Angabe S 240 rechte Spalte 17. Zeile von unten berichtigt. Herr Enderlein teilt mit, dass nach seinen Feststellungen in Norwegen bei 10° Bé Holzzellstoff-Ablaugen mit seinem Apparate auf 1 t Zellstoff 3 hl ∞ 250 kg Steinkohle verbraucht seien. Es sollte nämlich an jener Stelle heissen 1,5 hl ∞ 125 kg und nicht 15 hl ∞ 1250 kg; indessen waren es, wie gesagt, in Wirklichkeit 3 hl Kohle.

In einem neuesten Briefe (vom 22. III. 1902) gibt Herr Direktor Enderlein noch folgende dankenswerte Berichtigungen bezw. Aufklärungen:

S. 238 dieses Kapitels III B u. C ist gesagt, dass die Blechringe der Scheibentrommeln aus Sektoren zusammengenietet seien, dieselben sind

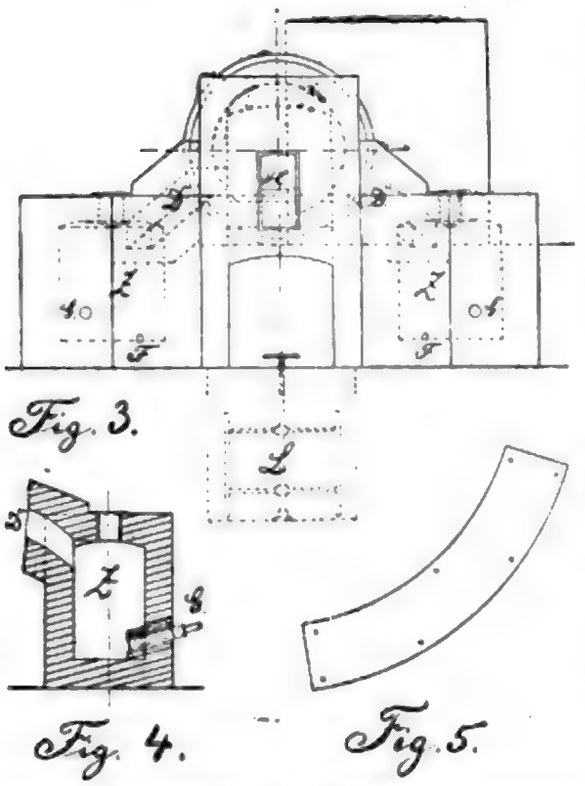


Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Taf. 99. Laugeneindick- und Natronsalz-Schmelzapparat. G. F. Enderlein.

aber nur in Einzelsektoren Fig. 5 auf die Bolzen aufgesteckt und auswechselbar eingerichtet. Man mauert in die Seitenwände der Trommelkammer einige Rohrstücke ein, durch welche die langen Bolzen herausgezogen und eingeschoben werden können. Diese langen Bolzen haben an beiden Enden Muttern, so dass die Ringstücke mit den Gasrohr-Zwischenstücken und Armkreuzen der Trommeln fest zusammengeschraubt werden können. Durch diese Einrichtung ist die leichte Auswechselung der Ringsektoren ermöglicht.

Die Enderlein-Anlage ist für eine Zellstoffproduktion von 4600 t jährlich ausreichend, ob bei dieser Stoffproduktion 4600 t Schmelzeerzeugung (wie S. 240 angegeben) notwendig wird, hängt von der Qualität des Holzes und davon ab, ob man Ia extra, Ia ordinär oder IIa-Stoff herstellen will; man hat auf 1 t Stoffproduktion für Ia extra 1 t, für Ia ord. 0,9 t, für IIa nur 0,8 bis 0,7 t Schmelzegewinnung zu rechnen.

Endlich macht Herr Enderlein darauf aufmerksam, dass der rotirende Ofen nicht zu heiss arbeiten darf, da sonst ungünstige Resultate mit seiner Anlage erreicht werden. Die Bröckelchen des Laugenpeches sollen noch feucht aus dem Ofen fallen, so dass man dieselben zu kugeligen Klumpen kneten kann. „Man erhält dadurch eine grosse Produktion, eine schöne Schmelze, grosse Ausnützung der Wärme und der rotirende Ofen erweist sich dabei als beinahe unzerstörbar.“

Ablaugen steckenden Brennstoffen ohne Aufwendung von Kohlen mittels seiner Scheibentrommeln T von etwa 354 qm Oberfläche etwa 55 cbm Wasser in 24 Stunden verdampft, der folgende Drehofen O von 5 m l. Länge und 2,5 m l. Durchmesser verdampft weitere ca. 20 cbm Wasser. Der aus diesem Ofen herausfallende krümelige, jedoch noch knetbare Rückstand wird in die Schmelzöfen Z geschaufelt. Diese seitlich neben dem Feuerraum H angeordneten Schmelzöfen haben 1,2 m im Quadrat Grundfläche und 2 m Höhe. Es wird Gebläseluft durch entsprechend gelagerte und gegen Verbrennung geschützte Düsen G (siehe Fig. 2 und 4) zugeführt. Die Reste organischer Substanz verglühen hier und die sich bildende Schmelze fliesst Fig. 3 an den Abstichen F aus dem Ofen. Der Zusatz von frischem Sulfat findet in diesen Oefen Z statt.

Die in Z sich bildenden Verbrennungsgase sehr hoher Temperatur treten durch die Kanäle D in den Feuerraum H, dessen Rost nur ausnahmsweise und nicht während des gewöhnlichen Betriebes mit Brennmaterial beschickt wird (man vergleiche das S. 241 von Herrn Schacht Gesagte), heizen den rotirenden Ofen O und geben, mit den Brenngasen dieses Ofens vereint, ihre letzte Wärme an die rotirenden Scheibenverdampfer T ab.

Die aus den Oefen Z ausfliessenden Schmelzen lässt man erkalten, zerschlägt sie in Stücke und löst sie in einem einfachen Löser L mit Rührwerk auf, um frische Kochlaugen daraus zu bereiten.

Das direkte Einfliessenlassen der glühenden Schmelze in den Löser wurde von Enderlein vor Jahren eingeführt. Es ergaben sich aber bei Eintritt grösserer Mengen Schmelze auf einmal in die Flüssigkeit unangenehme Explosionen und ein grösserer Salzverlust, so dass man diese bequeme und Lohn sparende Arbeitsweise wieder aufgab.

Hat die Holzzellstoffablauge nur 10° Bé Stärke, so verbrauchte Enderlein in seinen Oefen in Norwegen auf 1 t Zellstoffproduktion 3 hl ∞ 250 kg Steinkohle, die

Digitized by Google

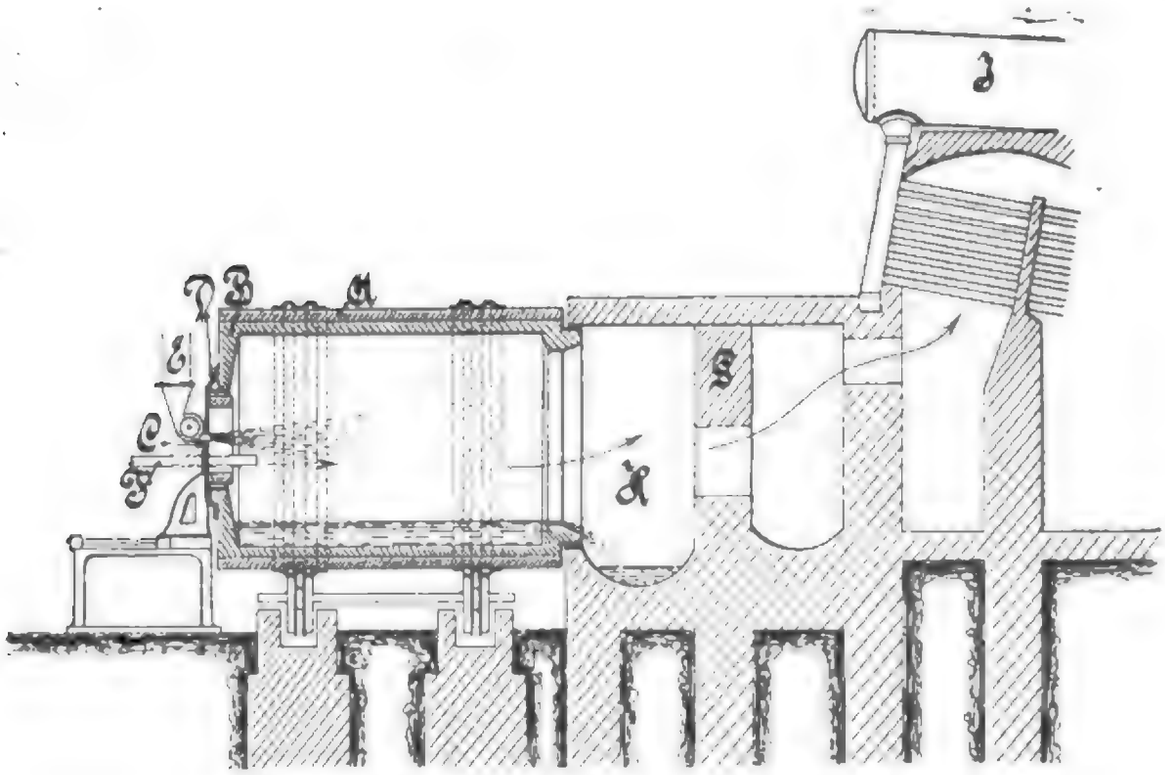


Fig. 100. Dorenfeldt-Drehofen mit Gleichstrom.

auf den Nebenherden E und H verbrannt wurden.

Enderlein gibt noch an, dass wenn er statt eines Kamines am Ende seiner Einrichtung einen Exhaustor anwende, er die Temperatur der Ofenabgase bis auf 90° C herunter bringen, also eine noch bessere Ausnützung der Verbrennungswärme der Laugen erreichen könne.

Der Enderlein'sche Abdampfapparat ist 1887 erfunden und patentirt, er wird seit jener Zeit in vielen Fabriken Skandinaviens und Finnlands angewendet.

Die abgebildete Anlage arbeitet seit 1893 in Bamble-Cellulosefabrik bei Porsgrund in Norwegen. Seit 1896 arbeiten 3 Anlagen in Fränö Nya Aktiebolag in Schweden. Weitere etwas abweichende Konstruktionen sind neuerdings in anderen Cellulosefabriken in Gang gekommen.

In allen bisher besprochenen Drehöfen ist das Gegenstromprinzip bezüglich der Wege der Laugen und der Heizgase durchgeführt.

Herr Ingenieur L. J. Dorenfeldt s. Z. in Rheindürkheim hat sich im Gegensatz dazu das D. R. P. 106021 auf ein Verfahren der Verbrennung von Zellstoffablaugen in Drehöfen mit Gleichstrom erteilen lassen.

Fig. 100 gibt das Bild des Ofens im Längsschnitt, wie es der Patentschrift beigefügt ist.

Der Patentanspruch lautet:

„Verfahren zur Verbrennung von Zellstoff-Ablaugen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Laugen in eingedicktem Zustand in einen rotirenden Ofen, und zwar in gleicher Richtung mit dem zur Inbetriebsetzung oder Betriebserhaltung des Ofens bestimmten Heizmittel mit der erforderlichen Verbrennungsluft einführt und so zur Verbrennung gelangen lässt, zu dem Zweck, eine rationelle und geruchlose Verbrennung der eingedampften Zellstoff-Ablaugen unter Gewinnung ihrer Salze in reinem, geschmolzenem Zustand zu bewirken und damit eine ununterbrochene Arbeit und rationelle Verwertung der Ablaugen zu ermöglichen."

Die Fig. 100 zeigt den rotirenden Ofen A mit Chamotteausmauerung B. Der Ofen kann in seiner achsialen Neigung gegen die Horizontale so verändert werden, dass sich die Laugen, resp. deren Schmelze, je nach ihrer Natur langsamer oder schneller

Digitized by Google

dem rechten Ofenende bei H zu bewegen. Gegen die Kopfwand des Ofens dichtet eine feststehende durch Rand D federnde Platte C. Letztere trägt die Brennmaterial-Speisevorrichtung E für Kohlenstaub, Gas, Petroleum etc. innig mit Verbrennungsluft vermischt und das Einführungsrohr F für Dicklauge.

Die Schmelze fliesst nach H ab, die hocherhitzten Gase streichen durch den Zug G und heizen den Dampfkessel J.

Nach der Patentschrift ist es auf diese Weise gelungen, dass bei ununterbrochener Arbeit die Salze in reiner geschmolzener Form wiedergewonnen werden und dass das bei periodischem Betriebe stets stattfindende Entweichen unverbrannter, übelriechender Gase und Verunreinigungen vermieden wird.

Der Erfinder äusserte vor etwa 9 Monaten auf Anfrage des Verfassers über die Leistung seines Ofens, dass der Ofen in pyrotechnischer Hinsicht ganz nach seinen Berechnungen gearbeitet habe. Die Details der ersten Ausführung seien aber nicht alle zweckmässig; es würden diese Fehler voraussichtlich demnächst behoben sein, so dass der von allen bedeutenden Pyrotechnikern als vorteilhaft erkannte Ofen mit Gleichstrom den Soda- und Sulfatzellstoff-Fabrikanten angeboten werden könne.

Nach dem, was der Verfasser über die Bewährung dieses Ofensystems mit Gleichstrom neuerdings erfahren konnte, so liegen längere Erfahrungen darüber nicht vor.

Machen wir uns durch Skizzen Fig. 101 und 102 das Prinzip der Gleichstromarbeit Dorenfeldt u. der Gegenstromarbeit im Aders- und Enderlein-Drehofen klar, so muss man als grössten erstrebten Vorteil des ersteren anerkennen, dass die beim Eintritt der flüssigen Lauge sich bildenden Schwelgase, welche unangenehme Gerüche erzeugen, durch den ganzen bei Verbrennung des Heizmaterials heisser und heisser werdenden Ofen streichen und dabei selbst mit verbrennen müssen. Bei dem Austritt der Gase hätten dieselben die höchste Temperatur, sodass sie fähig wären, die

Fig. 101. Gleichstromprinzip.

Fig. 102. Gegenstromprinzip.

organischen Bestandteile der Dicklauge vollständig zu verbrennen, die stinkenden Schwefelverbindungen zu zerstören und die Salze zu schmelzen. Es müssten sich in den Abgasen die Wärmemengen, die bei Verbrennung der Brennstoffe (Kohlenstaub, Petroleum etc.) und der organischen Bestandteile der Dicklaugen entwickeln, weniger der latenten Wärme der sich bildenden Wasserdämpfe und der an die glühende Schmelze gebundenen Wärme wiederfinden, so dass sie in einer nachfolgenden Kesselanlage rationell ausgenützt werden könnten. Anders bei den Oefen mit Gegenstromprinzip Seite 255/7 Tafel 98 und 99. Die Feuerungs- und Schmelzheerdgase, resp. die letzteren allein, treten mit der höchsten Temperatur in den Drehofen, sie entzünden das Pech vor und am Austritt, gewinnen dabei vielleicht um etwas an Temperatur und Wärmequantität, geben aber auf dem weiteren Wege durch den Drehofen ihre Wärme schnell wieder an die kälter und kälter werdende Lauge ab und erreichen ein Minimum der Temperatur im Ofen bei Austritt aus demselben, so haben sie nicht mehr die genügende Temperatur, um die Schwelgase, welche sich aus den in den Ofen tretenden Laugen bilden, zu verbrennen und geruchlos zu machen. Hinten bei Abgabe weiterer Wärme an einen Dampfkessel — Fuchs- und Schornsteinwände — oder, wie bei Enderlein, an benetzte Eisenblechwände kann von der Vernichtung der Gerüche nicht wohl die Rede sein.

Ein Grund, dass in Drehöfen mit Gleich-

Digitized by Google

stromprinzip grössere Salzverluste entstehen, als in solchen mit Gegenstrom, wie dies von einer Seite als Ergebnis des Betriebes angegeben wird, könnte nur in der stärkeren Verflüchtigung der Salze gefunden werden. Da aber gerade in Schmelzöfen, die mit Gebläseluft arbeiten, die stärksten Salzverluste konstatiert sind, so sollte man annehmen, dass die Verflüchtigung im Dorenfeldt-Ofen geringer sei, da in demselben mit dem Brennmaterial zwar genügende Verbrennungsluft, aber nicht Gebläseluft im eigentlichen Sinne zugeführt zu werden scheint.

Jedenfalls müssen, ehe über die Vor- und Nachteile des letzten Ofens endgiltig geurteilt werden kann, längere Betriebserfahrungen vorliegen.

Erwähnt soll werden, dass die Gegenstromöfen zum Eindicken und Calciniren sich bewährt haben, während das Schmelzen in denselben nicht gelang.

Vergleich der Ofensysteme.

Die Vorgänge während der Arbeit der verschiedenen Ofensysteme sind teilweise in der wertvollen Mitteilung Schachts (vorn S. 95—98) erklärt. Seit jener Niederschrift vor über 2 Jahren hat sich nach Wissen des Verfassers niemand gefunden, dieses grosse Kapital öffentlich zu besprechen.

Hervorzuheben ist, das die deutsche Natronzellstofffabrikation die in Amerika, England und Skandinavien mit grösstem Vorteil benutzten Drehöfen nicht eingeführt hat, sondern sich ein- oder mehrherdiger Flammöfen mit oder ohne Nachbrennkammern bedient.

Auch die Sulfatzellstofffabriken bedienen sich meist der Flammherd-Schmelzöfen; erst in den letzten Jahren sind die rotirenden Oefen mit anschliessenden Schmelzöfen nach Art der Taf. 98 S. 255 in befriedigenden Gebrauch gekommen.

Wie aus vorstehendem Text genügend erhellt, setzen die Flammöfen periodischen, die rotirenden und Schacht-Schmelzöfen kontinuirlichen Betrieb voraus.

Nach Bekanntwerden der Enderlein'schen Arbeitsweise mit Tauch - Ringtrommeln, welche also auf einer Oberflächenverdampfung beruht, die eine ausgezeichnete Ausnützung der Wärme der Ofengase mit sich bringt, liegt der Gedanke, die Enderlein'sche Idee zur ersten Eindickung dünner Strohstofflaugen, etwa von 4 auf 10° Bé zu verwerten, gar nicht so fern. Einem Mehrfachverdampfer würde die Eindickung auf 30—40 Bé zu übertragen sein und die letzte Austreibung des Wassers etc. fiele einem Flamm- oder rotirenden Ofen zu. Das Calciniren oder Schmelzen wäre geeigneten Nachbrennkammern resp. Turmöfen mit Gebläse zu übertragen. Bei Anwendung des Sulfatverfahrens und Flammöfen kann indes, wie vorn gezeigt wurde, die Schmelzarbeit mit oder ohne Gebläseluft auf dem Flammherde selbst vorgenommen werden.

Ein Betriebsdirektor mit praktischer Erfahrung der Arbeit mit verschiedenen Oefen schreibt mir:

„Die Vorteile des Drehofens sind gegenüber den Herdöfen sehr grosse:

Die Drehöfen liefern bei verhältnismässig geringem Raumbedarf sehr grosse Produktion und der Heizwert des Laugenpeches wird, wenn die Schmelzöfen als Vorfeuerung der Drehöfen ausgebaut sind, voll ausgenützt, wodurch (gar kein, wie bei Enderlein, Der Verf.) nur eine geringe Menge Feuerungsmaterial nötig wird. Die Bedienung des Ofens ist eine leichte, das lästige Rühren fällt ganz weg, man erspart also an Arbeitskräften. Auch der geringe Verschleiss des Ofenfutters, wenigstens bei den Oefen, in welchen nur calcinirt wird, ist sehr bemerkenswert. Sie haben aber alle Nachteile des maschinellen Betriebes. Sie erfordern ferner sehr starken natürlichen resp. künstlichen Zug. Im letzten Falle mit Gebläse betrieben erhält man sulfidarme Schmelzen und es entstehen grössere Salzverluste. Diesen letzteren Nachteil hat aber Enderlein durch seinen hintergelegten Scheibenverdampfapparat beseitigt. Soll im Drehofen hintereinander calcinirt und geschmolzen werden, so wird in der Schmelzzone des Ofens gewiss auch eine rasche Zerstörung der Auskleidung eintreten.

Digitized by Google

Herdöfen und Doppelherdöfen sind einfacher im Betriebe, sie erfordern keine maschinelle Anlage, bedürfen nicht so starken Zug und ergeben daher geringere Salzverluste; dazu kommt, dass man viel sulfidreichere Salze erzielt.

Die durch die Verbrennung der in den Laugen enthaltenen organischen Bestandteile entstehende Hitze wird aber nicht so rationell ausgenützt, man bedarf stets kräftiger Vorfeuerungen mit grossem Kohlenverbrauch.

Das Umrühren der eingedickten Lauge und das Umstechen des entstehenden Laugenpeches mit der Hand ist zudem eine beschwerliche Arbeit."

Geruchsbeseitigung.

Ueber die Mittel zur Verringerung, resp. Beseitigung übler Gerüche bei der Salzwiedergewinnung geht mir von befreundeter Seite Folgendes zu:

„Alle Versuche, die Gerüche der Abgase, besonders der der Sulfatzellstofffabriken durch Duschen mit Wasser zu beseitigen, haben nicht den erwünschten Erfolg gehabt. Zugegeben muss werden, dass Wasser einen grossen Teil der Riechkörper der Abgase suspendirt, aber leider nicht alle; ja die verbliebenen Gase scheinen in ihrer Intensität nach dem Duschvorgang noch verschärft; dabei hält das Wasser die suspendirten Riechstoffe nicht fest, so dass das Duschwasser selbst auch übel riecht, ähnlich wie die Brütenwässer aus den Verdampfkörpern.

Die Geruchsbeseitigung gelingt besser durch Vermischung der Kondensate oder Brüten mit chlorhaltigem Wasser und durch Duschen der Abgase mit letzterem (etwa dem Abwasser der Bleichereien), indem das Chlor oxydirend auf die Riechstoffe einwirkt.

Es lassen sich überhaupt durch energische Oxydation, sei es auf chemischem Wege oder (wie bei den Ofen auf Seite 250 und 251 vom Verf. schon bemerkt) durch Verbrennung bei genügend hoher Temperatur die übelriechenden Gase am vollständigsten zerstören.

Ob durch Kontaktverfahren (z. B. Durchpressen der Gase durch erhitzte Kiesabbrände etc.) sich die Gerüche beseitigen lassen, ist sehr wahrscheinlich, wiewohl es noch nicht im grossen versucht zu sein scheint.

Schon beim Durchleiten der Gase durch glühende Eisenrohre wird der üble Geruch so vollständig vernichtet, dass bei zuerst stark stinkenden Sulfatgasen nur noch ein schwacher Geruch (und Reaktion) nach schwefeliger Säure bemerkbar bleibt. Jedenfalls müsste den Kontaktapparaten eine genügend grosse Flugstaubkammer vorgelegt werden, um Verstopfungen zu vermeiden."

Ein anderer Betriebsleiter will die Geruchskalamität einer grossen Sulfatzellstofffabrik dadurch beseitigt oder doch auf ein nicht belästigendes Mass zurückgebracht haben, dass er alle in den Verdampfern, aus den Brüten und beim Kochen sich bildenden Abgase bei möglichster Vermeidung nasser Behandlung von der Luftpumpe aus Trockenkondensatoren ansaugte und in den Feuerungen der Schmelzöfen (man vergl. S. 251 mit Taf. 95) verbrannte.

Kohlenverbrauch bei der Salzwiedergewinnung.

Der Kohlenverbrauch der alten Sodawiedergewinnungsöfen (vergleiche S. 196/7) schwankte bei Holzzellstoffablaugen von etwa 9 – 7° Bé Stärke zwischen 1,3 bis 1,5 kg gute Steinkohle auf 1 kg trocken gedachten Stoff. Beim Calciniren von Holzzellstoffablauge von 5—4° Bé betrug der Verbrauch an guter Steinkohle 2,3 bis 2,5 kg und mehr auf 1 kg trocken gedachten Strohstoff.

Diesen Kohlenverbrauch hat man nach Enderlein (vergl. Fussbem. S. 256) 10° Bé Holzzellstoffablaugen auf 0,25 kg gute Kohle pro 1 kg trockenen Stoff und bei 16 Bé dieser Lauge auf 0 heruntergebracht.

Unter Benutzung von Mehrfachverdampfern und Herstellung von Strohstoff brauchte man in Doppelflammöfen (vergl. S. 249) auf 1 kg Natron-Strohstoff an den

Digitized by Google

Oefen nur 0,22 kg mittelguter westf. Kohle; dahinzu sind freilich die Kosten für den Abdampf zu rechnen.

Unter gleichen Bedingungen, aber unter Anwendung des Sulfatverfahrens mit Herdschmelzöfen, in einer gegen die zuletzt erwähnte Anlage 3½fach leistungsfähigen Fabrik, stellt sich der Verbrauch einer etwa gleichwertigen Kohle für 1 kg Strohstoff auf etwa 0,44 kg. Auch hier sind die Kosten für den Heizdampf der Mehrfachverdampfer zuzuschlagen.

Man erkennt an dieser Zusammenstellung einiger Betriebsergebnisse am besten die Fortschritte, welche man in der neuen Zeit bezüglich des Kohlenverbrauches gemacht hat.

Eine Einsicht in die thatsächlichen Ersparnisse kann man sich nur durch Aufstellung einer genauen Kalkulation unter Berücksichtigung aller Faktoren von Fall zu Fall verschaffen.

Die Laugenherstellung des Natron- und Sulfatverfahrens.

Lauge aus Aetznatron des Handels.*)

In der Stroh- und Holzzellstofffabrikation älterer Zeit war es an manchen Stellen Gebrauch, das in eisernen Trommeln erhältliche Aetznatron (60/62 pCt. oder 70/77 pCt. Na_2O enthaltend) in durch Erfahrung ermittelter Menge, in grössere Stücke zerschlagen, dem Strohhäcksel oder den Holzspänen beizupacken, das erforderliche Wasser zuzulassen und die Kochung im geschlossenen Kocher, sei es durch Heizung mit direktem oder mit indirektem Dampf oder mit direktem Feuer zu beginnen und durchzuführen.

Man darf dieses Verfahren, den geeignet zerkleinerten und mechanisch gereinigten Rohstoffen (vergl. S. 141—183) die für den chemischen Aufschluss nötigen Chemikalien in fester Form zuzusetzen, wohl mit Recht als ein unrationelles bezeichnen, denn der Angriff der Aetznatronstücke wird sich zunächst naturgemäss schädigend auf die sie umgebenden pflanzlichen Rohstoffstücke erstrecken, bis nach längerer Zirkulation der Flüssigkeit eine vollständige Lösung des Aetznatrons eingetreten ist.

Auf 100 kg trockenes Stroh waren 12—16 kg (70/72% Na_2O) = 8,52—11,36 kg (Na_2O reingedacht) Aetznatron nach der Erfahrung erforderlich, um durchschnittlich 40 kg Strohzellstoff zu erhalten.

100 kg Strohstoff erforderten also 30 bis 40 kg (70/72 %) Aetznatron des Handels.

Lässt man auf 100 kg Stroh 400 l Wasser in den Kocher einfliessen, so enthält die entstehende Lösung 2,085—2,840 % Na_2O; sie wiegt demnach (vergl. S. 82 Tab. I) 4—5½° Bé bei 15° C Temperatur.

Gibt man nur die Hälfte des obigen Quantums Wasser in den Kocher, so enthält die Lösung 4,17—5,68 % Na_2O und wiegt etwas über 8° bis nahezu 11° Bé.

Auf 100 kg trockenes Kiefernholz waren, um guten Natronstoff zu erhalten, 30 kg (70/72% Na_2O = 21,5 kg (Na_2O rein gedacht) Aetznatron erforderlich. Man gewann dabei 25 kg Stoff.

100 kg Natronholzzellstoff (= 400 kg Holzspäne) erforderten also 120 kg (70/72 %) Aetznatron des Handels oder etwa 85 kg Na_2O.

Lässt man auf 100 kg Holz wieder 400 l Wasser, so enthält die Lauge im Gewicht von 430 kg 21,25 kg Na_2O oder 5% Na_2O; sie wiegt nach Tab. I S. 82 nahezu 10° Bé bei 15° C Temperatur.

Ein erster Schritt des Fabrikationsfortschrittes war es, dass man vorzog, das feste Aetznatron der Handels in einfachen eisernen Bassins aufzulösen.

Man löste z. B. bei Herstellung von Strohstoff in einem Bassin, welches mit einem rostähnlichen Bodenbelag aus Holzlatten oder Eisenstäben zur Aufnahme u. Festhaltung von Unreinheiten der Handelsoda versehen war und einen Inhalt von etwa 5000 l besass, 140 kg (70/72°) Aetznatron in 4000 l Wasser und erhielt $\frac{1,4 \cdot 71}{41,4}$ = 2,4 % Na^2O Gehalt

*) Man vergl. den Satz III B. u. C S. 84 unten und S. 85 oben.

Digitized by Google

der Laugen. Die Lösung der Aetznatronbrocken wurde gewöhnlich durch Einleiten von reinem Kesseldampf, bis 30—35° C erreicht waren, erleichtert und unterstützt. Das ganze Quantum der Lauge wurde dann bis auf einen geringen schmutzigen Bodensatz in einen mit 1000 kg Strohhäcksel gefüllten Kocher eingelassen oder übergepumpt.

Nach der erfolgten Kochung des Strohes wurde die Ablauge und das Waschwasser in den Fluss abgelassen.

In gleicher Weise verfuhr man bei der Holzzellstofffabrikation, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Laugen auf etwa 5% $Na_2O \backsim 10°$ Bé stark gemischt wurden.

Lauge aus den wiedergewonnenen Natronsalzen.

Bei der Herstellung von Holzzellstoff stellte sich sehr bald heraus, dass an einen rationellen Betrieb nicht zu denken war, wenn man die hier sich ergebenden dunklen, so viele Natronsalze enthaltenden Ablaugen wegfliessen lassen wollte. Die englischen Erbauer, auch die deutschen Natron-Holzzellstofffabriken, lieferten daher die Eisenteile primitiver Eindampf- und Calcinieröfen, sowie die Misch- oder Kochgefässe (Mixer) für die Herstellung frischer Kochlaugen aus der calinirten schwarzen Soda mit.

Zu Anfang der 1870er Jahre war es in den deutschen Holzzellstofffabriken noch Gebrauch, den Verlust an Chemikalien durch Aetznatron zu ersetzen, während etwa 70% der für die Kochungen aufgewendeten Natronsalze als schwarze wiedergewonnene Soda in erwähnten Einrichtungen in kaustische Lauge umgewandelt wurden.

Sehr bald fand man, dass die Natronverluste vorteilhafter durch billigere frische calinirte Soda und Kalk ersetzt werden könne.

Da nämlich die älteren Mischer und Nebeneinrichtungen für Laugebereitung von hinreichender Grösse vorhanden waren und die Eintragung der betreffenden Menge frischer Soda und Kalk in die Mischer nicht mehr Arbeit verursacht als das Oeffnen der eisernen Trommeln, das Zerschlagen des festen Aetznatrons und Eintragen der Stücke in den Kocher, so kommen bei der Kalkulation nur die Kosten für die aufzuwendende frische calcinirte Soda, den zugehörigen Kalk und Kohlen für Kochdampf in Betracht.

Verfasser hat bereits in diesem Abschnitt S. 111—12 nachgewiesen, dass bei Verwendung von Ammoniksoda und Kalk statt Aetznatron auf je 100 kg Aetznatron (70/72°) sich, gering gerechnet, eine Ersparnis von 5 M., vielfach aber auch wohl 6 M. erzielen lässt.

Ueber das Verhältnis, in welchem Soda und Kalk zu mischen sind, ist S. 88, 89, 91 und 108 ausführlich die Rede gewesen. Aus der Zeit meiner Praxis vor 27 Jahren kann ich folgende Daten geben.

In cylindrischen vertikalen Mischern 3,15 m ⊙= 7,8 qm Bodenfläche, 1,9 m Tiefe wurden 2000 kg schwarze Soda, 80% $Na_2CO_3 \backsim 48\%$ Na_2O enthaltend mit abgehendem Dampf unter mechanischem Umrühren in zwei Stunden gelöst, dazu kamen 925 kg gut gebrannten Rüdersdorfer Kalkes. Unter Rühren wurde nochmals 3 Stunden gekocht und 2 Stunden absitzen gelassen.

Es wurde die klare Lauge 12—14° Bé abgelassen. Eine 2. Abkochung mit Waschlauge des Kalkschlammes (1 Stunde kochen, 1 Stunde Klären) ergab eine 5—7° Bé Lauge, eine 3. Abkochung ebenfalls mit Dünnlauge oder Wasser und sonst ebenso verfahren, ergab eine 2—4° Bé Lauge.

Es wurde mit 60 Mischerfüllungen d. h. mit 180 Abkochungen die Lauge für 75 Kochungen à 12000 = 900,000 l erzielt, deren durchschnittliche Stärke 10° Bé $\backsim$ 5,1% Na_2O Gehalt war.

In Wirklichkeit waren aufgelöst:

104100 kg schwarze Soda 80% Na_2CO_3 = 47,7% Na_2O enthaltend = 49606 kg Na_2O
17250 kg Solvay Soda 89% Na_2CO_3 = 53,06% Na_2O „ = 9153 kg Na_2O

d. h. es sollten 58759 kg Na_2O

Digitized by Google

in den Laugen sein. An Aetzkalk wurden 55,800 kg aufgewendet.

900000 l mit 5,1% Na_2O Gehalt im sp. Gewicht 1,075 wiegen nun 967500 kg, enthalten also nur 49342 kg Na_2O. Es entspricht das einem Verlust bei der Laugenbereitung von 9417 kg Na_2O oder von 16% der ganzen Aufwendung. Dieser Verlust, der nur im Laugenkochen allein begründet ist, erscheint etwas hoch im Vergleich zu anderen Betriebserfahrungen, welche auch etwa 25 Jahre zurück datiren.

Es stellte sich bald heraus, dass der Effekt beim Kochen des Stoffes aus Holz nicht immer entsprechend der Laugenstärke, welche durch Spindelung (mit Baumé-Spindel gemessen) festgestellt war, ausfiel und ich habe dann mehrere Betriebsjahre hindurch die Laugenstärke nicht nur durch erwähnte Spindelung, sondern durch Titration auf ätzendes Natron (als Na_2O festgestellt) u. unkaustisch gebliebenen Sodagehalt (Na_2OCO_2) untersucht. Die Untersuchung auf Gesamtalkali und freies Aetznatron (Na_2CO_2) in der Lauge geschah in der Seite 82—85 erläuterten Weise.

Aus den vorigen Betriebsaufführungen ist ersichtlich, dass pro Mischer 2022,5 kg schwarze und weisse Soda mit 930 kg gutem Rüdersdorfer Aetzkalk gekocht wurden.

Ich führte in einer anderen Fabrik zwei grosse Versuche während des Betriebes durch, bei denen nur wiedergewonnene schwarze Soda mit einem Na_2O Gehalt von 47—55%, also durchschnittlich von 51% Na_2O zur Verwendung kamen, wobei auch ein anders gearteter Kalk als der oben erwähnte Rüdersdorfer verwendet wurde.

Es wurden zunächst in 5 Mischerfüllungen aus je 1500 kg schwarze Soda und 910 kg Aetzkalk je 3 Abkochungen unter Mitverwendung der schwachen Kalkauswaschlaugen durchgeführt.

Aus 7500 kg schwarzer Soda 51% Na_2O = 3825 kg Na_2O wurden nach genauen Ermittelungen 92010 l Lauge gewonnen und aufs gewissenhafteste Durchschnittsproben der I., II. und III. Aufkochungen genommen, die Literzahl jeder Abkochung reiner dekantirter Lauge bestimmt und die Titration auf Gesamtalkali und freien Aetznatron durchgeführt.

Es ergab sich dabei, dass sich 3492 kg Na_2O als Gesamtalkali und nur 2687 kg Na_2O als freies Aetznatron in den Laugen vorfanden. Somit waren 333 kg Na_2O überhaupt durch das Kochen der Laugen verloren gegangen; das entspricht 8,71% Verlust an Alkali. 91,29% des Alkali fanden sich in den Laugen wieder, und zwar waren davon etwa 70,25% alles hineingegebenen Alkali als freies Aetznatron und 21,04% als unkaustisch gebliebenes Alkali. Von dem in die Lauge übergegangenen Alkali waren 77% kaustisch, 23% unkaustisch.

Man war wohl berechtigt, den unkaustischen Teil des Alkali als unnützen Ballast der Lauge zu betrachten, so lange man glaubte, dass das durch Titration auf ätzendes Natron nicht gefundene Alkali kohlensaures Natron sei. Man war daher bestrebt, den Ballast der Kochlauge möglichst zu verringern.

So kam der zweite Versuch zu stande, wo wieder 5 Mischerfüllungen je 1500 kg schwarze Soda, aber mit je 1000 kg desselben Kalkes in gleicher Weise abgekocht und untersucht wurden.

Wir gewannen im ganzen 94990 l Kochlauge aus den 7500 kg schwarzer Soda mit 3825 kg Na_2O Gesamtalkali. In den Laugen fanden sich 3494 kg Na_2O als Gesamtalkali und nunmehr 3067 kg Na_2O als freies Natron. Es waren trotz 10% Mehraufwendung an Kalk fast genau gleich dem vorigen 331 kg = 8,65% Verlust an Alkali eingetreten. Also die grössere Menge Kalkschlamm hat nicht entsprechend mehr Alkali festgehalten, wahrscheinlich weil der Kalkschlamm sich günstiger beim Klären verhielt.

Viel günstiger stellte sich ferner das Verhältnis des Gesamtalkalis zum freien Aetznatrongehalt der Lauge. Von den 91,35% Gesamtalkali in den Laugen waren jetzt 80,18% kaustisch und 11,17% unkaustisch oder Ballast. Von dem in

Digitized by Google

Berichtigung zu Seite 261 Geruchsbebelästigung.

Der Verfasser fühlt sich veranlasst, bezüglich des S. 261, linke Spalte unter „Geruchsbeseitigung“ von befreundeter Seite gebrachten Satzes folgendes zu berichtigen: Es sollte in dem ersten Satze unter Anführungsstrichen Zeile 22 bis 36 gesagt werden, dass es für Gelingen der Geruchsbeseitigung darauf ankommt, mit wie viel Wasser und in welcher Art geduscht wird. Die Mitteilung von befreundeter Seite führte aus, dass in einer z. Zt. betriebenen Anlage durch Duschen der Abgase mit grossen Mengen Wasser gute Erfolge in Bezug auf Beseitigung der unangenehmen Gerüche erzielt seien. Unerklärlicherweise wurde dieser wichtige Satz bei Niederschreiben des Manuskriptes übersehen.

die Lauge übergegangene Alkali waren 87,8 % wirksam und 12,2 % unwirksam aufgefasst.

Dass man sich bei Bestimmung des Kochwertes einer kaustischen Lauge nicht nur auf die Spindelung verlassen kann, ist selbstverständlich, denn Laugen, welche einen grossen Gehalt an unkaustisirtem Alkali enthalten, können wohl ein hohes specifisches Gewicht besitzen und liefern doch schlecht aufgeschlossene Kochungen, eben wegen der grossen Mengen unwirksamer Alkalien. Dies war auch längst durch die Erfahrung bestätigt.

Später erkannte man, dass neben dem kohlensauren Natron in der Kochlauge noch andere Natronsalze enthalten sein können, die die Stoffkochung sogar günstig beeinflussen, wie beispielsweise das Schwefelnatrium,†) aber diese wirksamen Verbindungen treten gegen die nur schwach wirkenden Na_2CO_3 und Na_2SiO_3, sowie gegen das ganz unwirksame Na_2SO_4 quantitativ so zurück, dass es berechtigt erscheint, die letzteren als unnützen Ballast der Laugen aufzufassen.

Gesetzt, bei normalem Zusatz von Kalk seien nur 77 %, bei Zusatz von 10 % mehr Kalk 87,8 % des aufgewendeten Alkalis kaustisch gemacht, so könnte man für gleichen Effekt die zweiten 900 cbm der S. 263 unten erläuterten Laugenherstellung mit 10 % mehr Kalkzusatz auf $900 \frac{87,8}{77} = 1,026$ cbm verdünnen, ohne dass an der Kochwirkung ein Unterschied mit der ersten unverdünnten und zweiten mit mehr Kalk gekochten, in gesagter Weise verdünnten Lauge verspürt würde. Es sind aufgewendet in beiden Fällen:

	I		II
104,1 t schwarze Soda*)	M. 916,08		M. 916,08
17,25 t Solvay-Soda	„ 1725,—		„ 1725,—
55,8 t Aetzkalk à 30	„ 1674,—	61,38 t	„ 1841,40
900 cbm Lauge herzustellen**)	„ 1670,—	1026 cbm***)	„ 1670,00
	M. 5985,08		M. 6152,48
à cbm Lauge	M. 6,69		M. 5,99

Braucht man von jeder dieser Laugen à 100 kg Holzzellstoff 1,0 cbm, so sind die die Kosten für die Lauge

im ersten Falle M. 6,70 Pf.,
im zweiten „ „ 6,00 „

Man erspart also beim besser kaustisch

†) Professor Dr. R. Weber untersuchte bereits 1876 auf Veranlassung des Verfassers frische Kochlaugen aus wiedergewonnener Soda der Aschaffenburger Holzzellstofffabrik und fand Schwefelnatrium in den Laugen neben dem Natrongehalt und anderen Natronverbindungen. Man vergleiche auch die Analyse S. 91 linke Spalte unten, rechte Spalte oben, sowie auch Prof. Dr. Goldbergs Analyse vorn S. 94.

*) Selbstkosten à t nach S. 197 linke Spalte Mitte M. 8,80.

**) à cbm Lauge herzustellen berechnet sich an Lohn, Dampf und Abschreibungen etwa auf M. 1.85.

***) Durch Zusatz von Wasser nicht verteuert.

Digitized by Google

machen etwa 70 Pf. auf 100 kg Holzzellstoff. Ist der Kalk billiger, so wird die Ersparnis beim besseren Kaustiziren noch höher.

Nimmt man bei der Strohstoffherstellung auf 100 kg Strohstoff nur 0,4 cbm dieser Lauge für gute Aufschliessung als genügend an, so würden die Laugenkosten à 100 kg Strohstoff im ersten Falle rund M. 2,68, im zweiten M. 2,40 betragen, somit in letztem Falle 28 Pfennige à 100 kg gespart werden.

Es sei übrigens auch bezüglich dieser Frage auf das zurückgewiesen, was in einem früheren Abschnitt dieses Teiles besonders S. 89 gesagt war, wonach nicht nur das „Zuwenig", sondern auch das „Zuviel" Kalk vom Uebel ist; es müssen eben die für die jeweiligen Verhältnisse am besten passenden Quantitäten ausprobiert und stete Untersuchungen sowohl der Laugen als auch des restirenden Kalkschlammes vorgenommen werden. Ein geübter Arbeiter sieht schon an der Art des Kochens, wann der Kaustizirungsprozess beendet ist, ausserdem probirt man aber auch durch Filtriren und Zusatz von Salzsäure, wobei kein Aufbrausen mehr stattfinden darf.

Ueber die Menge und Stärke der Laugen, welche beim Kochen von Holz und Stroh die günstigsten Resultate ergeben, sind verschiedene Angaben gemacht. Diese Verschiedenheit erklärt sich aus der Art der Beheizung der Kochapparate, ob Dreh- oder stehende Kocher, ob mit direktem Feuer (Lee), oder indirekt mit Dampf (Sinclair), aus der Höhe der Temperatur oder dem Dampfdruck, aus der Kochzeit und aus den Ansprüchen an die Güte des Stoffes.

Es ist auch ein Unterschied, ob Kiefern- oder Fichten- oder Laubholz oder Stroh gekocht wird.

Der Verfasser kochte Kiefernholz in Nord- und Süddeutschland in Kochern mit direkter Feuerheizung bei 10 Atm. Ueberdruck (183° C.) Temperatur 75—125 Minuten Druckzeit je nach Stärke und Trockenheit des Holzes am liebsten mit 1½ cbm Lauge von 4 % Na_2O Gehalt auf 100 kg tr. ged. Stoff. 100 kg Stoff erfordern 63,6 kg Na_2O = 123 kg Na_2CO_3 von 89 %.

James Berevidge gibt*) für (wahrscheinlich) skandinavische Fichte auf 100 kg tr. ged. Stoff 715 - 785 l 5 % Na_2O haltige kaustische Lauge an, dabei sind stehende, mit Dampfeinströmung geheizte Kocher angewendet. Es wird in etwa 2 Stunden ein Maximalkochdruck von 7¾ Atm. Ueberdruck (173° C) erreicht und dieser Druck 4—5 Stunden gehalten.

Die Lauge stellt Berevidge her aus 20 Ctr. 58 % Ammoniaksoda (≈ 99 deutsch), welche in Wasser unter allmählicher Erhitzung auf 150 - 170° F. = 78° C. gelöst wird, so dass diese Lösung bei 60° F. = 12,5° C. 25° Tw. = 16° Bé = 1,125 sp. G. hat, und 12½—13½ Ctr. gebrannten Kalk. Er nimmt also auf 1000 kg Soda 625 bis 675 kg Aetzkalk. Soda : Kalk 100 : 65.

Rechnen wir von dieser Lauge nach obiger Angabe im Mittel 750 l auf 100 kg Stoff, so sind nur 39,7 kg Na_2O = 70,00 kg Na_2CO_3 von 99 % auf 100 kg lufttr. Fichtenstoff verbraucht.

Derselbe Autor hat auch in Erfahrung gebracht, dass man 100 kg lufttr. Strohstoff kocht mit folgenden Aufwendungen in einer Fabrik in

Oesterreich	mit 56,25 kg calc. Soda	40 kg Kalk	
Sachsen	„ 55,10 „ „	„ 34,4 „	„
Süddeutschland	mit 50,00 „ „	„ 35,5 „	„
Böhmen	„ 40,00 „ „	„ 32,0 „	„

In der deutschen Natron-Strohstoffabrikation stellte man nach anderen Mitteilungen die Lauge in kleineren Mischern her

aus 300 kg wiedergewonnener Soda ≈	250 kg 98 % Soda		
und 90 „ calc. Soda	90 „	„	„
	Soda 340 kg	(100)	
	und Aetzkalk 215 „	(63,2):	

Man erhielt mit dem ersten heiss angesetzten Sud Lauge von 14¼° Bé, welche

*) The Worlds Paper Trade Review 1. Dez. 1899 S. 68—72.

8,65 % Na_2O enthielt, mit dem zweiten Sud Lauge von 8° Bé, welche 4,72 % Na_2O enthielt und mit einem dritten Sud, der wieder zum Ansetzen erster und zweiter Sude benutzt wurde, Lauge von 1° Bé mit 0,65 % Na_2O.

Die Aetznatronlauge wurde und wird in verschiedenen Stärken, nämlich von 6—10° Bé, d. h. mit etwa 3—5 % Na_2O-Gehalt, oder 4-6,5 % NaOH-Gehalt, oder 5—8,5 % Na_2CO_3-Gehalt verwendet.

Ausnahmsweise ist aber auch mit viel stärkeren Laugen gekocht worden. In einer Fabrik nahm man z. B. auf 100 kg 98 % Soda, 72 kg Aetzkalk und gewann 754 l Kochlauge. Nehmen wir 6 % Verlust durch den Kalk an, so enthält 1 l $= \frac{94000}{754}$ $= 125$ g Soda $=$ 12,5 % (98 %) Soda 12,25 % Na_2CO_3, d. h. wir haben eine $16^3/_4$° Bé (15° C Temperatur) Lauge, dieselbe enthält etwa 9,1 % Na_2O oder 11,5 % NaOH.

Um möglichst gut kaustizirte Laugen zu erzielen, sollte man dieselben nie stärker als 1,08 bis 1,10 Volumengewicht (= 11—13° Bé) halten, da sich konzentrirtere Lösungen nie vollständig kaustisch machen lassen. Bis 13° Bé kann man ohne Bedenken gehen, aber bei 15° Bé schon hat man bei reichlichem Kalkzusatz und langem Kochen grössere Alkaliverluste.

Eine gute Natronkochung aus unserem Stroh von Roggen und Weizen fordert je nach Reinheit und Qualität nach alter Erfahrung mindestens $10^1/_2$-12 kg, rechnen wir 12 kg Aetznatron (72 % Na_2O-Gehalt, 93 % NaOH-Gehalt) oder 11,16 kg NaOH auf 100 kg Stoff.

100 kg Stoff $\backsim$ 250 kg Stroh forderten von der obigen Lauge also nur rund 100 l.

Nimmt man eine dünnere Lauge, die nur 5 % Na_2O enthält, so braucht man auf 100 kg Stoff $\backsim$ 250 kg Stroh

$$100 \frac{9,1}{5} = 182 \text{ l Lauge.}$$

Zeigt die Lauge nur 2,5 % Na_2O, so brauchen wir rund 365 l dieser Lauge auf 250 kg Stroh oder 100 kg Stoff.

Man hat alle diese Verhältnisse im Laufe der Zeit durchprobirt und ist auf verschiedenen Wegen zu mehr oder weniger günstigen Resultaten gekommen.

Von wirtschaftlicher Bedeutung für die Natron-Zellstoff-Fabrikation ist das gründliche Auswaschen des Kalkschlammes. Geschieht dies, wie S. 263 angedeutet war, und später an einer Anlage älterer Art noch näher beschrieben wird, nur durch dreimaliges Abkochen und Abziehen der restlichen Flüssigkeit in einfachen Stand- und Filterkästen, so muss man auf einen Verlust von etwa 15 bis 20 g Soda pro Liter Kalkschlamm oder auf etwa 6 % Verlust des zur Kochung verwendeten Alkalis rechnen. Im Grossbetriebe bei der Darstellung von Aetznatron aus Rohsodalauge rechnet man 5—6 % Na_2O Verlust durch den Kalkschlamm. Wendet man Nutschfilter an, d. h. süsst man mit Hilfe einer Luftpumpe den Kalkschlamm über einem Filterboden gründlich aus, so enthält der Liter Kalkschlamm nach Angabe eines darin erfahrenen Fachmanns nur noch 0,5 % $\backsim$ 2,5 g Soda oder man verliert etwa nur 1 % des aufgewendeten Alkali. Daraus würde sich zum Teil der grosse Unterschied im Chemikalienverbrauch der verschiedenen Zellstofffabriken erklären lassen.

Herr W. Schacht-Weissenfels ist auf Grund mehrfacher Untersuchungen des über dem Filter ausgesüssten Schlammes nicht dieser Ansicht; er erfuhr, dass so behandelter Schlamm, ebenso wie der in Filterpressen behandelte, dieselben Verluste ergebe, wie der in den Mischern mehrfach ausgekochte und dekantirte. Er führt die Verluste darauf zurück, dass beim Kaustiziren sich Aetznatron in unlöslicher Form bilde, an welchem Umstande weder ein Absaugen noch ein Auspressen etwas ändern könne. Demgegenüber ist doch zu sagen, dass man freilich auf beide Arten durch sorgfältiges Arbeiten zu denselben Resultaten kommen kann. Das Absaugen geht aber schneller und leistet Gewähr, dass wenigstens das in der Lauge des Schlammes gelöst enthaltene Aetznatron sicher der Fabrikation erhalten bleibt.

Digitized by Google

Da im Kalkschlamme stets ein Teil des Kalkes als Aetzkalk zurückbleibt, so benutzt man manchmal auch den Schlamm zu einem zweiten Sude, wobei man dann weniger frischen Kalk zuzusetzen braucht. Diese Laugen klären sich dann aber schwerer.

Verfasser hat längere Zeit mit Luftrührwerken (System Körting) gearbeitet. Es wurde dabei aber die sehr starke Dampfbildung in den Arbeitsräumen störend empfunden, auch wird dabei das wertvolle Schwefelnatrium zerstört und in Hyposulfit umgewandelt, weshalb es ratsam ist, in Natron-Zellstofffabriken nur mechanische Rührwerke anzuwenden.

Rückstände der Laugenbereitung.

Eine unangenehme Zugabe der Mehrverwendung von Kalk ist die Schlammvermehrung, d. h die Vergrösserung der Rückstände, die von den Fabrikationsstätten abgefahren werden müssen und den Anlagen zu einer grossen Last werden, wenn man sie auf einen benachbarten Platz abfahren muss.

121,35 t Soda erforderten 55,8 t Aetzkalk

$$CaO : CaCO_3 = 56 : 100.$$

Aus 55,8 t Aetzkalk entstehen also rund 100 t tr. kohlensaurer Kalk. Nach vorliegenden Analysen enthält der abgetropfte Kalkschlamm aber nur etwa $^1/_5$ kohlensauren Kalk, also müssen 500 t Schlamm abgefahren werden. Nimmt man 10 % mehr Kalk zur Laugenherstellung, so steigt das abzufahrende Kalkquantum ebenfalls etwa um 10 % und die Rückstände häufen sich um so viel mehr. Es kommen höhere Kosten auf die Abfuhr, und aus der den Anlagen erwachsenden Last des Schlammes erklärt sich wohl auch zum Teil, dass man bezüglich der Frage des grossen Kalküberschusses bei der Laugenbereitung verschiedenen Meinungen begegnet.

Die $^4/_5$ des Gewichts des Kalkschlammes bestehen zum grössten Teil aus Wasser, ferner finden sich Kohle, andere Salze und anorganische Beimengungen in geringeren Mengen vor.

Es ist hier der Ort, über die einzige bis jetzt gefundene Verwertung dieser Kalkrückstände unserer Natronzellstofffabriken zu sprechen.

Mir liegen verschiedene Zeugnisse von Landwirten vor, welche mit Düngung ihrer Felder sehr gute Resultate erzielt haben.

Herr Landschaftsrat Freiherr v. Hake in Ohr bei Hameln i. W. schreibt wörtlich:

Die von der Strohstofffabrik Wertheim bei Hameln bezogenen frischen Kalkabfälle habe ich, ehe ich sie in meiner Wirtschaft verwendete, in Hildesheim von der Versuchsstation untersuchen lassen und die Untersuchung ergab, dass die Abfälle

50 % Wasser,
22,1 % Kalk

enthielten, ausserdem waren Mengen Eisenoxydul darin enthalten. Die Annahme, dass jene Abfälle 50 % Wasser enthalten, trifft jedoch nur zu, wenn dieselben einige Zeit der Luft ausgesetzt gelegen haben; werden sie frisch abgefahren, in dem Zustande, wie sie aus der Fabrik in den Hof gekarrt werden, so ist der Wassergehalt ein bedeutend grösserer.

Ferner ist es notwendig, die Masse längere Zeit der Luft auszusetzen, damit die Nachteile, welche das Eisenoxydul für die Pflanze hat, beseitigt werden. Man muss also entweder die Kalkabfälle in langen Bänken an den Wegen entlang abladen und dann, wenn sie ausgetrocknet sind, wieder aufladen, auf den Acker fahren und gleich hinter den Wagen streuen lassen, oder man fährt sie bei Frostwetter direkt auf das Land und lässt sie gleich hinter den Wagen streuen und so den Winter hindurch liegen.

Es muss entschieden davor gewarnt werden, die Abfälle in Haufen, klein oder gross, auf dem Acker liegen zu lassen, da auf solcher Lagerstelle jahrelang nichts, selbst kein Unkraut wächst. Streut man jedoch die Abfälle sofort und lässt dieselben längere Zeit gestreut liegen, so sind die mit jenen Abfällen erzielten Erfolge sehr zufriedenstellend.

Früher bezahlte ich für jedes Fuder M. 1,50 und es enthielt ein solches Fuder mindestens 50 Ctr., mithin im Durchschnitt etwa 10 Ctr. trockenen Kalk. Ferner verwandte ich pro Hannoverschen Morgen = 26 Ar 3½ Fuder Abfälle, mithin betrug die Kälkung etwa 35 Ctr. Kalk pro Morgen.

Ich habe nun jene Abfälle vorzugsweise direkt zu Zuckerrüben verwandt, welche ich hier in dritter Gaile baue. Die Flächen werden hierzu im Herbst meistens mit dem Dampfpfluge auf 13 Zoll = 35 cm Tiefe gepflügt, und habe ich diese Aecker dann im Winter mit jenen Abfällen

Digitized by Google

überfahren lassen, oder wenn dies wegen Schnee und Thauwetter nicht ausführbar war, so wurde der Kalk vor der Bestellung von den Lagerstellen auf das Land gefahren und dann flach unterpflügt; nur wenn der Kalk zu klumpig war, liess ich vor dem Unterpflügen das Land überwalzen.

Dass Kalk den Früchten, namentlich der Zuckerrübe, sehr zusagt, ist eine bekannte Sache und dass ich durch die Wertheimer Kalkabfälle meine Ernteerträgnisse sehr gesteigert habe, steht fest. Dass starkes Kalken viel Geld und Mühe kostet, lässt sich nicht leugnen, bei den Wertheimer Kalkabfällen spart man aber, da die Abfälle weniger kosten als frischer Kalk.

Ohr bei Hameln a. W., 15. Mai 1891.

Landschaftsrat Freiherr von Hake.

Herr Gutsbesitzer und Maschinenfabrikant E. Nacke in Kötitz hat laut vorliegendem Zeugnis vom 7. Mai 1894 leichten Sandboden, der nur Kiefernbusch trug, durch reichliches Ueberfahren (¼ m hohe Schicht) mit Kalkschlamm und Unterpflügen desselben zur Anpflanzung von Birken, Erlen, Eichen, Linden, Ahorn u. a. Laubhölzern sehr geeignet gemacht. Ferner hat er einen ganz leichten Sandboden durch Ueberdecken mit ¼ m hoher Kalkabfallschicht, reichlicher Düngung und tiefer Durchpflügung zu reichen Erträgnissen an Korn und Kartoffeln gebracht. Endlich gelang es ihm, den gleichen Boden bei gleicher Kalkzugabe und Rigalen auf 1 m Tiefe zu Obst- und Weinzucht sehr geeignet zu machen, wobei bemerkt wurde, dass die Bäume und Reben infolge des Kalkzusatzes frei von Krankheiten blieben.

Fr. Evers, Rittergut Windhausen b. Cassel schreibt 20. August 1894:

Ich kann Ihnen über den Kalkschlamm von der Papierfabrik Niederkaufungen, den ich schon seit längeren Jahren versuchsweise zum Düngen sämtlicher Feldfrüchte benutzte, nur günstige Resultate berichten, er hat überall in die Augen fallende Wirkung gethan. Im vorigen Jahre kalkte ich ein vor längereren Jahren urbar gemachtes Stück Waldboden und habe eine vorzügliche Roggenernte darauf gemacht, wo sonst nur selten etwas anderes als Unkraut wuchs; auch in diesem Jahre sieht man auf weite Entfernung die Wirkung des Kalkes auf einem ebenfalls vor 5 Jahren urbar gemachten Stück Waldboden bei Hafer und eingesätem Klee; es konnte damals ein schmaler Streifen nicht gekalkt werden; auf demselben steht Hafer und Klee so dürftig, als wenn er krank sei, während der danebenstehende bedeutend höher und kräftiger ist. Im letzten Winter halkte ich ca. 50 Morgen zu Runkeln und Bohnen, letztere erhielten nur Kalk, das Stück war vor 6 Jahren zuletzt gedüngt, beides steht vorzüglich, ich habe in diesem Jahre nichts Besseres gesehen. Ich fahre auf den Morgen 4 Fuder nassen Kalk, den ich pro Fuder mit 20 Ctr. trockenen Kalk berechnen kann.

Ich habe jedes Jahr gegen 300 Fuder Kalk geholt; zu meinem Nachteil sind auch meine Nachbarn auf die Wirkung aufmerksam geworden und fahren jetzt auch fleissig Kalk, sodass der grosse Vorrat bald verbraucht ist und wir ihn später bezahlen müssen. Hochachtungsvoll

Fr. Evers.

Weitere anerkennende Zeugnisse über nennenswert höhere Weizen-, Hafer-, Futterrüben-, Zuckerrüben-, Klee- und Wiesenheu-Erträgnisse bei Zurückdrängen des Unkrautes der Felder und Moos der Wiesen durch Kalken der Aecker und Grasplätze mit Abfallkalk der Zellstofffabriken lagen von hervorragenden Landwirten Sachsens, der Lausitz und Schlesiens schon vor 8 Jahren vor, so dass man annehmen könnte, die Kalamität der Kalkschlammrückstände müsste längst beseitigt sein.

Es waren aber zwei Umstände, die trotz der von vielen Seiten bestätigten guten Wirkungen das Vorurteil vieler Landwirte stärkte: Der hohe Wassergehalt des Schlammes und die Schwierigkeit der gleichmässigen Verteilung auf den Aeckern. Ersterer Uebelstand brachte hohe Transportkosten und die Unmöglichkeit der vorteilhaften Verwendung an von den Fabriken entfernten Stellen; der zweite Uebelstand verursachte eine nicht gleichmässige Verteilung über die zu düngenden Bodenflächen, was naturgemäss Nachteile mit sich bringt; übrigens verhält sich der Kalkschlamm der Holzzellstofffabrikation günstiger, als der der Strohstofffabrikation, da die gelatinösen Silicate der Strohstoffablaugen der Austrocknung sehr hindernd in den Weg treten.

Durch Nutschfilteranwendung ist der hohe Wassergehalt freilich etwas herunterzubringen, aber eine Streubarkeit der Abfälle wird nicht erreicht; ja der scheinbar

Digitized by Google

trockene Schlamm (25 % Trockengehalt) nimmt beim Rütteln wieder eine breiige Beschaffenheit an, wodurch der Transport sehr erschwert wird.

Der Direktion der Vereinigten Strohstofffabriken zu Coswig in Sachsen gelang es in den 90er Jahren, den Kalkschlamm chemisch zu verarbeiten und in Pulverform den Landwirten zur Verfügung zu stellen. Ein mir vorliegendes Gutachten der Agric.-chem. Versuchs-Station Halle a. S. gibt 1895 zwei Analysen

	Marke A	Marke F
Feuchtigkeit	21,32 %	19,80 %
Kohlensäure	11,22 „	10,64 „
Kalk	44,35 „	48,83 „
Schwefelsäure an Kalk gebunden	0,57 „	0,94 „
Chlor	0,14 „	0,14 „
Unlösliches	8,95 „	4,42 „

und sagt dazu:

Der ursprüngliche Kalkschlamm der Strohstofffabriken ist für die Landwirtschaft deshalb von minderem Werte, weil er ausserordentlich wasserreich ist. Die von Ihnen unterm 7. d. M. eingesandte Probe enthielt dementsprechend 57,04 Prozent Feuchtigkeit. Der feuchte Schlamm liess sich infolge seiner mechanischen Beschaffenheit schlecht ausstreuen und war ungleichmässig zu verteilen, so dass er infolgedessen auch keine gleichmässig gute Wirkung ausüben konnte.

Durch das Trocknen ist diesem Uebelstande, wenn in den von Ihnen in der grossen Praxis gelieferten Proben kein höherer Wassergehalt herrscht, abgeholfen und das übersandte Material lässt an Feinheit nichts zu wünschen übrig, so dass es vollkommen gleichmässig verteilt werden kann und gut zur Wirkung kommen muss. Es enthält 44,35—48,83 Prozent Kalk in sehr fein verteilter Form und erscheint deshalb wohl geeignet, der Kalkarmut kalkbedürftiger Bodenarten abzuhelfen. Schädliche Verbindungen befinden sich in demselben nicht, denn der Gehalt von 0,14 Prozent Chlor, welcher sowohl in Marke A, wie Marke F festgestellt wurde, ist so unbedeutend, dass derselbe nicht in Frage kommen kann, so dass beide Proben -A wie F als frei von schädlichen Bestandteilen bezeichnet werden können und wie gesagt zur Kalkdüngung wohl geeignet sind.

Dieses Gutachten besagt also deutlich, welche Wege zur Verwertung des früher so lästigen Kalkschlammes einzuschlagen sind.

Es wird die Aufgabe der Natronzellstofffabrikanten sein, ihre Abfälle in die dem Landwirte handliche Form zu bringen, die Abnehmer aufzusuchen und ihnen die Vorteile der Kalkdüngung immer von neuem klar zu machen.

Versuche, den Schlamm zu trocknen und zu brennen, um ihn wieder als Aetzkalk nutzbar zu machen, sind bisher gescheitert. Es würde sich aber für grössere Fabriken gewiss lohnen, den Schlamm in rotirenden Oefen, wie sie jetzt in der Cementfabrikation zu gleichem Zwecke angewendet werden, zu regeneriren. Man könnte den Drehofen hinter den Sodawiedergewinnungsöfen anbringen und auf diese Weise die abziehende Hitze der Sodaöfen verwerten, zugleich aber auch das im Schlamme zurückgebliebene Alkali und die durch die Feuerungsgase der Oefen mit fortgerissenen Alkalien zum grossen Teile festhalten; der Kalkschlamm würde so in eine Form gebracht, der ihn für den Landwirt als Düngekalk sehr wertvoll macht. Er liesse sich leicht transportiren, und würde wegen seiner ausserordentlichen Feinheit vom Boden leicht aufgenommen werden. Die geringen Mengen Natronsalze würden ja den Pflanzen bis zu einem gewissen Grade als Ersatz für Kali zu gute kommen und nützen. Nebenbei sind im Schlamm auch etwas Kali und Phosphorsäure enthalten.

Einige Fabrikanten haben den Schlamm mit Kalisalzen verschnitten und guten Absatz erzielt.

Eine weitere Verwendung findet der Kalkschlamm als Zuschlag bei Hochofenschmelzprozessen. Die Kgl. Muldener Hütte in Sachsen nimmt beispielsweise der Strohstofffabrik Weissenborn sämtlichen Schlamm, welcher sich bei der Fabrikation ergibt, ab.

Auch für die Glasfabrikation eignet sich der Schlamm. Bei günstiger Lage der Zellstoff- und Glasfabriken zu einander ist für gut ausgetrocknetes Material ein weiterer Absatz gesichert.

Nach dieser Abschweifung über die Verwertung der lästigen Kalkrückstände sei zunächst nachfolgend eine ältere Anlage für Laugenherstellung beschrieben, wie sie

Digitized by Google

1875 der Verfasser in Altdamm b. Stettin im Betriebe hatte. Sie bietet noch die Grundverhältnisse der vom Engländer Lee geschaffenen Anlagen, wurde aber von den deutschen Fabrikdirektoren in einigen Details verbessert.

Laugenbereitung der Natron-Holzzellstoff-fabrik Alt-Damm b. Stettin (1875).

Die Leistung mit dieser Anlage ist S. 263 rechte Spalte und 264 linke $^{1}/_{3}$ Spalte angegeben. Bei forcirtem Betriebe kann man auf 4 Füllungen oder Abkochungen mit den zwei Kaustizirern oder Mischern in 24 Stunden rechnen; man gewinnt dabei 60,000 l Kochlauge von etwa 10° Bé Stärke, abgesehen von den Schwachlaugen, die nur einen Kreislauf beschreiben, indem sie für Ansetzen der ersten, in etwas auch der zweiten Abkochung dienen. Die 60 000 l Kochlauge reichten für 5 Kochen in 24 Stunden oder für etwa 4000 kg tr. ged. Kiefern-Holzzellstoff aus.

Fig. 103 S. 272 oberes Bild gibt einen Aufriss, Fig. 104 S. 272 unteres Bild den Grundriss, Fig. 105 S. 273 den Seitenschnitt der Anlage in $^{1}/_{125}$ der wirklichen Grösse.

Die Dimensionen der Gefässe sind folgende:

Die cylindrischen, oben offenen Mischgefässe A 3150 mm Dm., 1900 mm hoch,

Schmiedeisen-Starklaugebassin L_1
6000 mm lg., 3000 mm brt., 1625 mm hoch,

Cement-Schwachlaugebassin L_2
6000 mm lg., 2500 mm brt., 1500 mm hoch,

zwei Waschkästen in Cement W
à 3000 mm lg., 3000 mm brt., 950 mm hoch,

ein Abtropfkasten in Holz T
3150 mm lg., $\frac{1500}{1800}$ mm brt., $\frac{450}{600}$ mm hoch,

Die Anlage brauchte einen Raum von 14 m Breite, 8 m Tiefe und 6 m Höhe excl. der Transmission, welche auf dem Dachgebälk montirt war.

Die zwei Mischer A_1 und A_2 ruhten auf je 4 Holzträgern, welche von der Mauer einerseits und von einem starken Unterzug aus Holz andererseits unterstützt waren. Der Unterzug war von der Seitenmauer und 4 Holzsäulen getragen; letztere fanden ihren Stützpunkt auf der Cementlängsmauer des Schwachlaugebassin.

Die Mischer besitzen je ein Rührwerk mit 3 einfachen schmiedeeisernen Rührarmen, welchen mit Riemen und Kegelrädern 20–30 Umdrehungen pro Minute erteilt werden können. Die übrige Armatur jedes Mischers besteht aus einem Dampfzufuhrrohr mit den Ventilen C_2, einer kombinirten Frischwasser- und Dünnlaugenzuleitung mit Schnabelhähnen C_1, je einer Einlegrohrvorrichtung mit Filterkopf F, Waschventilen X und Schlammventilen Y.

Die Anschlussrohre von Y münden in einen Verteilungskasten V. Durch Umstecken entsprechender Schieber in diesem Verteilungskasten kann der gewaschene Schlamm nach Belieben von jedem der Mischer in einen der Kasten W_1 und W_2 abgelassen werden.

Die sich in den Waschkästen W oben absetzende dünne Lauge wird mit Handschöpfern in den Abtropfkasten T übergeschöpft. Der innere Boden und die innere Seitenwand dieses Kastens ist durchlöchert und mit Cocosmatte belegt, so dass die sich vom Kalksatz sondernde Flüssigkeit ziemlich klar unter dem falschen Boden ansammelt und durch einen Kanal K in der Zwischenwand J der Kästen W in das Dünnlaugebassin L_2 überfliesst.

Der in den Kästen W und dem Kasten T verbleibende dicke Satz wird direkt in einen bereit stehenden Kastenwagen, oder auf das Pflaster geschaufelt und auf den Kalkplatz abgefahren.

Wie aus den Figuren ersichtlich, sind die Mischer mit einer Bühne B. umgeben, zu der eine Treppe S (im Grundriss irrtümlicherweise mit C bezeichnet) führt.

Sodaasche in kaltem Zustande und in bestimmtem Gewicht wird mit einer losen Rolle oder einem Flaschenzug H Fig. 105 in Kästen auf die Bühne B gehoben, in Dünnlauge oder Wasser, welche durch eingeleiteten Dampf nach und nach im Mischer erwärmt werden, mit der Schaufel eingetragen. Gute durchgebrannte Sodaasche löst sich hier vollständig auf. Mit dem Kalk, falls er steinfrei ist (wie der Rüders-

Digitized by Google

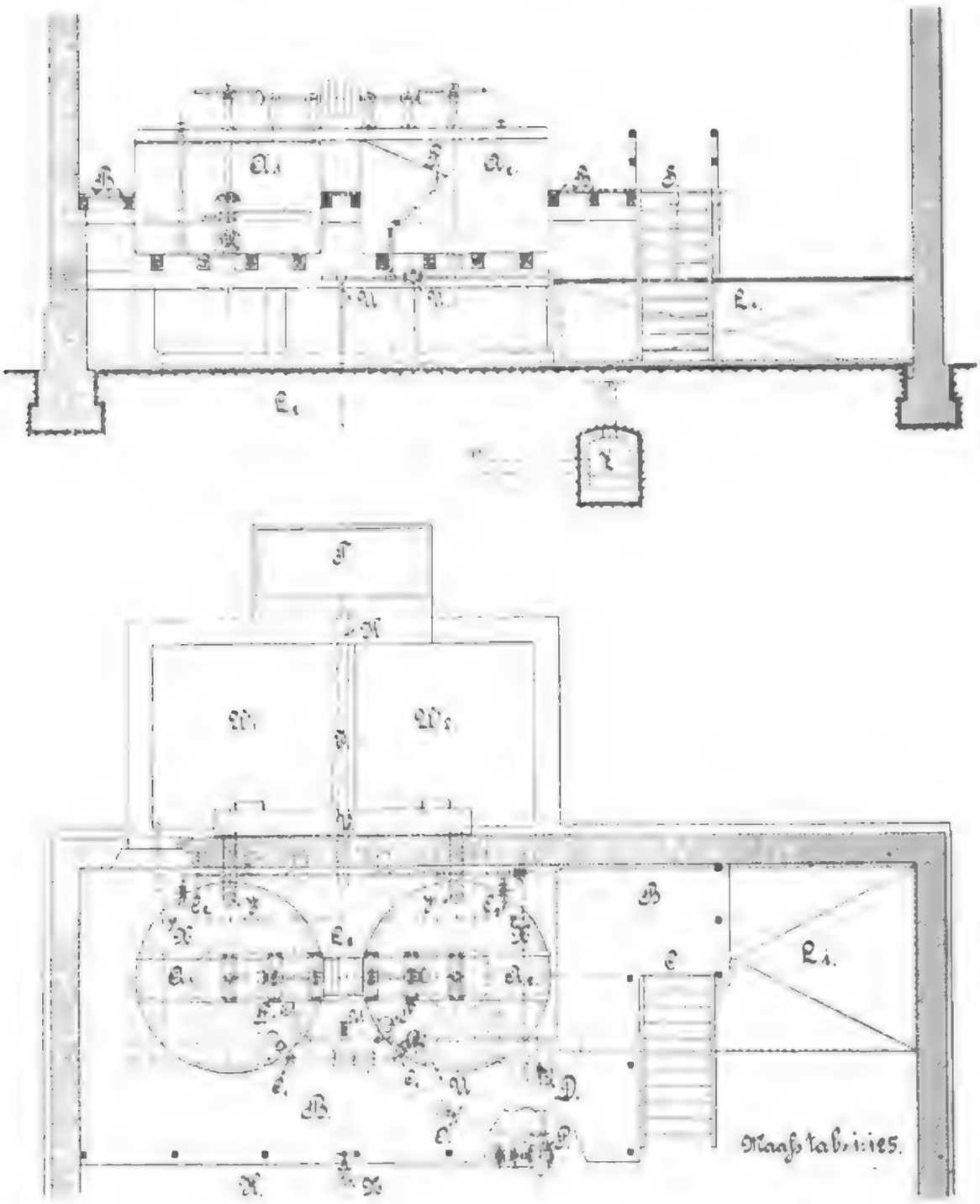


Fig. 103 Aufriss, Fig. 104 Grundriss einer älteren Laugenbereitungs-Anlage.

dorfer, der uns in Alt-Damm zur Verfügung stand) wird ebenso verfahren; derselbe löscht sich tadellos ab, es bildet sich bei 2—3stünd. Kochen körniger kohlensaurer Kalk und eine Lösung von Aetznatron. Man unterbricht die Zuführung des Dampfes, stellt das Rührwerk still und lässt absitzen. Bald zeigt sich die obere Schicht der Lauge klar und man beginnt sofort mittels des Einlegerohrs F, welches einen mit feinem Sieb bespannten Filtertrichter hat, das Abfiltriren der Kochlauge aus dem betr. Mischer. Durch tiefer und tiefer Einsenken des Trichters wird die Kochlauge bis auf den Kalkschlamm nach und nach abgelassen.

Die zweite Abkochung wird mit etwas Dünnlauge und Wasser, die dritte Abkochung nur mit reinem Fabrikationswasser vorgenommen; jedesmal wird aufgekocht und wird soviel von der zweiten Kochung nach L_1 abgelassen, dass man auf eine

Digitized by Google

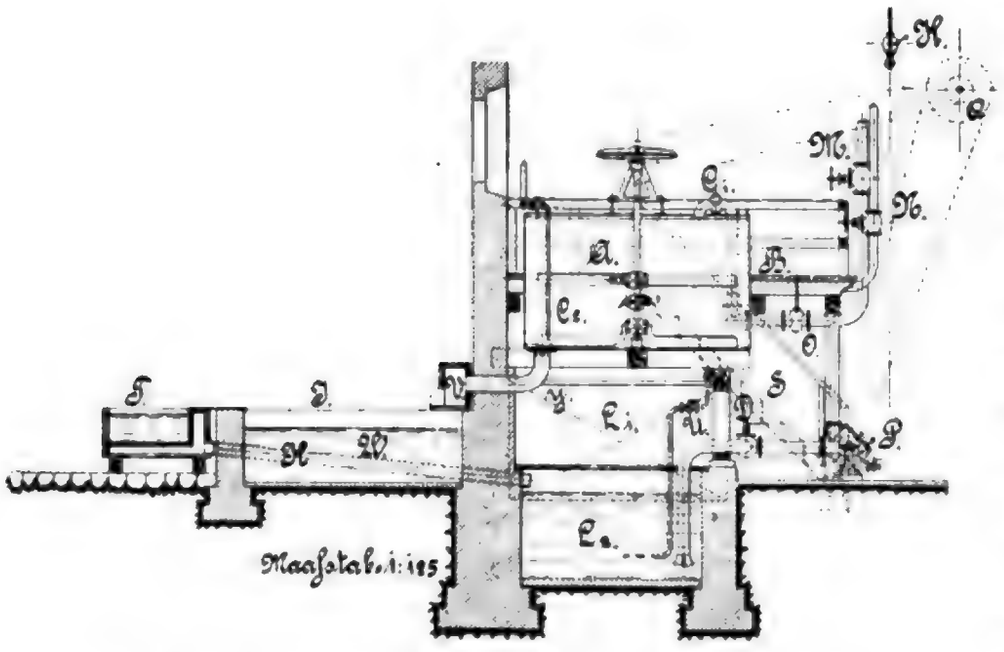


Fig. 105. Seitenschnitt einer älteren Laugenbereitungs-Anlage.

Durchschnittsstärke von etwa 10° Bé kommt, die übrigen dünnen Laugen werden durch entsprechendes Umstellen der Hähne U nach dem Schwachlaugebassin L_2 abgelassen und kommen für spätere erste und zweite Abkochungen wieder in Umlauf.

Zur Bedienung der Anlage ist die Centrifugalpumpe P mit 120—130 Durchmesser Saug- und Druckrohren notwendig. Sie kann mittels Saugeleitungen und Dreiwegehahn D Kochlauge aus L_1, oder Schwachlauge aus L_2 entnehmen. Bei Oeffnen des Ventils M und Schliessen des Hahnes O wird Kochlauge nach den Kochern befördert. Wird D um 180° gedreht, M geschlossen, O und einer von den Hähnen C_1 geöffnet, so wird Schwachlauge von L_2 nach einem der Mischer gepumpt. Frischwasser in die Mischer erhält man nach Schliessen von O und Oeffnen des Ventils N und eines Hahnes C_1.

Q ist die Antriebstransmission für die Rührer und die Pumpe. Z Fig. 103, S. 272 ist ein Abflusskanal, der in Funktion tritt, wenn man die durch Ventile gut abgedichteten Bassins L_1 und L_2 reinigen will. Für diesen Fall werden die Ventilkegel der Bassins natürlich entfernt und nach erfolgter Reinigung wieder bestens abgedichtet, event. fest und dicht verschraubt.

Diese Einrichtungen erwiesen sich ausreichend bei oben gesagter Produktion, wenn der Kalk die für schnelles Klären nötigen Eigenschaften besass, und wenn die Soda nicht allzuviel Kohle enthielt. Zu beklagen blieb immer ein hoher Sodaverlust wegen unvollkommener Auswaschung des Kalkes. Bei schlecht und langsam absetzendem Kalk und ungenügend ausgebrannter, also viel Kohle enthaltender, wiedergewonnener Soda hatte es seine Schwierigkeiten, die nötige Menge Lauge klar und blank fertig zu bringen, auch gab es Kalk- und Kohlenstippchen im Stoff. Der Sodaverlust stieg bedeutend.

Verfasser wählte später bei im Prinzip den vorstehenden gleichen Einrichtungen höhere, im Durchmesser etwas kleinere Mischgefässe, und schaltete einen Kiesfilter ein, wodurch ein verhältnismässig besseres Klären der Laugen und eine Vermeidung der Verunreinigung des Stoffes durch Kalk- und Kohlenstippchen erreicht wurde.

In einer anderen vom Verfasser in den 1880er Jahren umgebauten Natron-Zellstofffabrik hat sich ein Shank'sches Auslaugekastensystem ähnlich dem in diesem Abschnitt S. 185/88 (für Auslaugen von Zellstoff) erklärten sehr gut bewährt. Man erreichte durch Einschiebung dieser Einrichtung, dass man eine starke, klare, bräunlichgelb gefärbte Sodarohlauge erhielt, die mit Kalk kaustizirt sich schnell und tadellos klärte. Der in den Shank'schen Kästen verbliebene kleine Rest bestand aus Kohle und unlöslichen Rückständen.

Digitized by Google

Kirchners Kiesfilter.

Ein aus Blech und Winkeleisen gebauter Kasten G, Fig. 106 im Längsschnitt, Fig. 107 im Grundriss dargestellt, war mit Winkeleisenträgern und durchlochtem Blech B als Zwischenboden ausgestattet. In diesem Kasten wurden eine Schicht groben Kieses K_1, eine Schicht mittelgroben Kieses K_2 und eine starke Schicht feinen Kieses K_3 gleichmässig ausgebreitet. Die obere Schicht wurde mit einer grossen Siebplatte P bedeckt. Bei Filtriren der aus A fliessenden Rohlauge wurden Kalk- und Kohlenreste von den Kiesschichten zurückgehalten

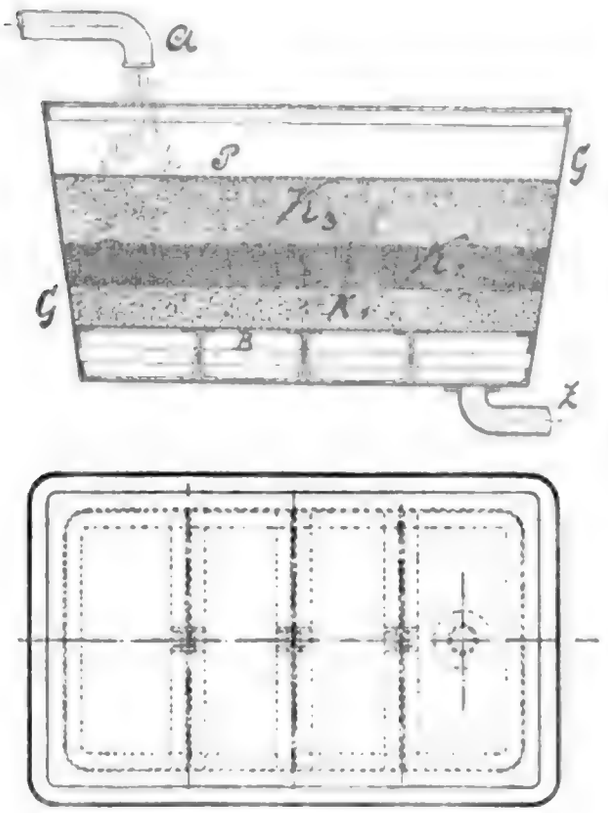


Fig. 106/7. Kirchners Kiesfilter.

und bei Z floss die Lauge blank, d. h. vollständig klar in das Laugenvorratsbassin ab.

Der Laugefilter war zwischen den Mischgefässen A_1 und A_2 Fig. 103 und dem Bassin L_1 eingeschaltet.

Aehnliche Filter für Frischlauge sind in zeitgemäss eingerichteten Natron-Zellstofffabriken jetzt wohl überall eingeführt. Dieselben sind dann vielfach als einfache längliche, oben offene Kästen mit einer Schicht groben Kieses und einer dicken Schicht Sägemehl ausgestattet.

Kirchner rechnete für Herstellung von 60 qm Kochlauge in 24 Stunden eine Filterfläche von etwa $2^1/_2$ m Länge, 1,6 m Breite, also für den qm Kiesfilterfläche 15 cbm Laugensäuberung in 24 Stunden.

Nach anderer Angabe rechnet man bei den Sägemehlfiltern auf 1 qm Filterfläche 20 cbm Lauge in 24 Stunden.

Die nach unten hin verjüngte Konstruktion Kirchners hat den Vorteil, dass infolge dieser Anordnung ein Abreissen der Filterschichten an den Gefässwänden vermieden wird, während es bei der senkrechten Konstruktion der Wände vorkommen kann, dass an den letzteren sich leere Gänge bilden, wo unfiltrirte Lauge nach unten zum Abfluss kommt.

Bei Anwendung von Sägemehl tritt dieser Uebelstand weniger auf, jedoch sind auch hier schräge Wände vorzuziehen.

Neuere Laugenbereitungsanlage.

E. Paschke & Co., Freiberg i. Sachsen.

Genannte Firma hat die Laugenbereitungsanlage der Strohstoffabrik in Weissenborn im Jahre 1891 mit Saugfiltern ausgeführt und später weitere Anlagen gebaut, mit denen man recht zufrieden ist.

Fig. 108 zeigt den Querschnitt, Fig. 109 den Längsschnitt, Fig. 110 den Grundriss einer solchen Anlage in $^1/_{100}$ der wirklichen Grösse.

Es bedeuten a den Aufzug für Soda und Kalk, b Reservoir für die Dünnlauge, c die zwei Kaustizierapparate mit Rührwerk etc., d die Schlammfilter, e Reservoir für warmes Wasser, f Vacuum-Kessel oder Rezipienten, g Vacuum-Pumpen und h Laugenpumpe, welche dazu dient, die starken Laugen nach einem nicht mitgezeichneten Starklaugen-Reservoir zu befördern, welches über dem Kocherraum aufgestellt ist.

Fig. 111 u. 112 S. 276 stellen in $^1/_{50}$ der wirklichen Grösse im Aufriss (links Schnitt, rechts Ansicht) und Grundriss die Kaustizirapparate dar.

Digitized by Google

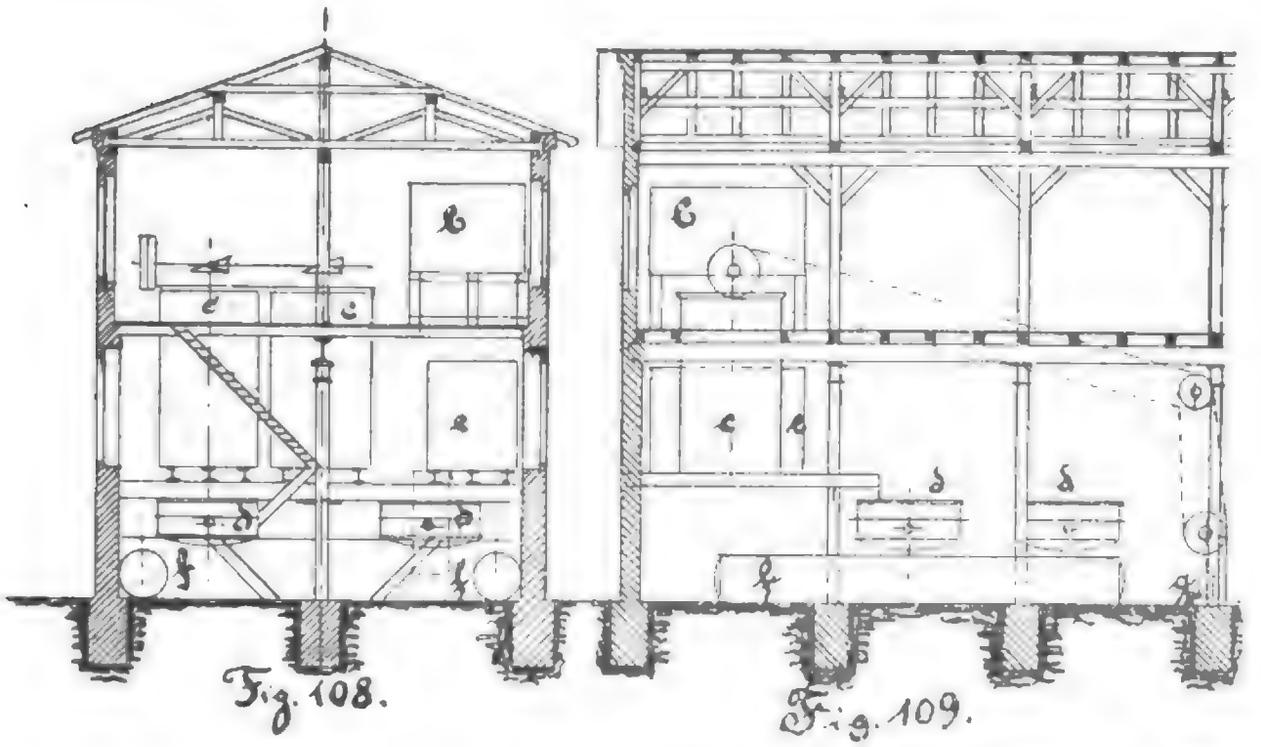


Fig. 108. Fig. 109.

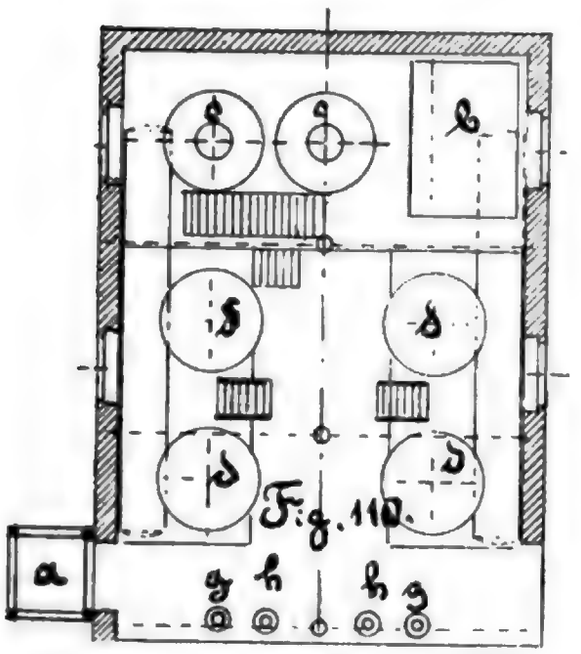


Fig. 110.

Fig 108/10. Paschke's Laugenbereitung.

Die vertikal angeordneten Gefässe c Fig. 108/10 haben 2,3 m Durchm., 4 m Höhe; über beide Gefässe hinweg liegen zwei I Träger t (s. Fig. 111/12, Seite 276), zwischen welchen die Halslager h der stehenden Rührwellen w angebracht und auf denen die Vorgelegewelle v mit Lagern, Riemenscheiben und aus- u. einrückbaren Kegelrädern r montirt sind.

Jede der stehenden Wellen hat oben einen ringförmig gebauten Kasten a, dessen Seitenwände und Boden von grobgelochten Blechen gebildet werden; weiter unten sind 6 diametrale Rührarme b aufgekeilt, auf dem Boden der Gefässe ist ein Fusslager l für die Rührwelle festgeschraubt.

In der unteren Hälfte des Gefässes ist noch ein neben der Welle w vorbeilaufendes, gelochtes Querrohr c zum Einführen des Kochdampfes angebracht.

Bei dem Laugekochen wird eines der Gefässe G (Fig. 111) so weit mit Schwachlauge aus Gefäss b (Fig. 108) gefüllt, dass das Ringgefäss a (Fig. 111) in die Flüssigkeit eintaucht. Man setzt das Rührwerk w in Bewegung und füllt in das Ringgefäss, unter mässiger Anwärmung der Lauge mittels Dampf wiedergewonnene Asche, den Zusatz an frischer Soda und den Kalk in den nötigen Gewichtsverhältnissen zu. Es findet eine tadellose Auflösung und allmähliche Kaustizirung statt. Etwaige Steine und zu hart gebrannte Kalkreste bleiben in dem Ringgefäss zurück und werden später entfernt. Nach vollendeter Kaustizirung wird das Rührwerk abgestellt und die Lauge sich selbst überlassen, bis sie vollständig geklärt ist.

Weissenborn heberte die klare Lauge mittels eines Kipprohres (ähnlich Fig. 103

Digitized by Google

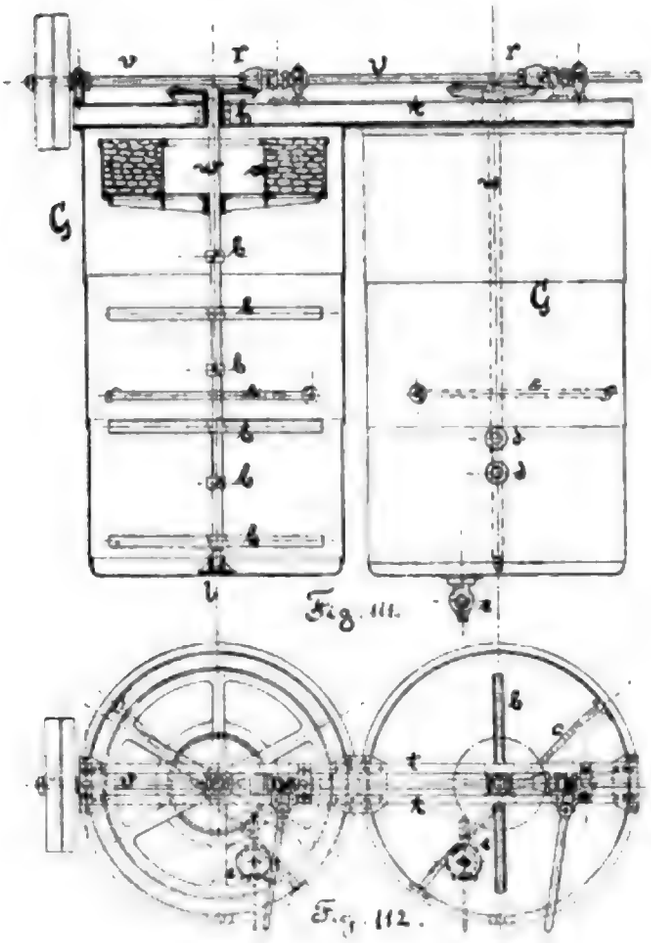


Fig. 111/12. Paschke's Mischer.

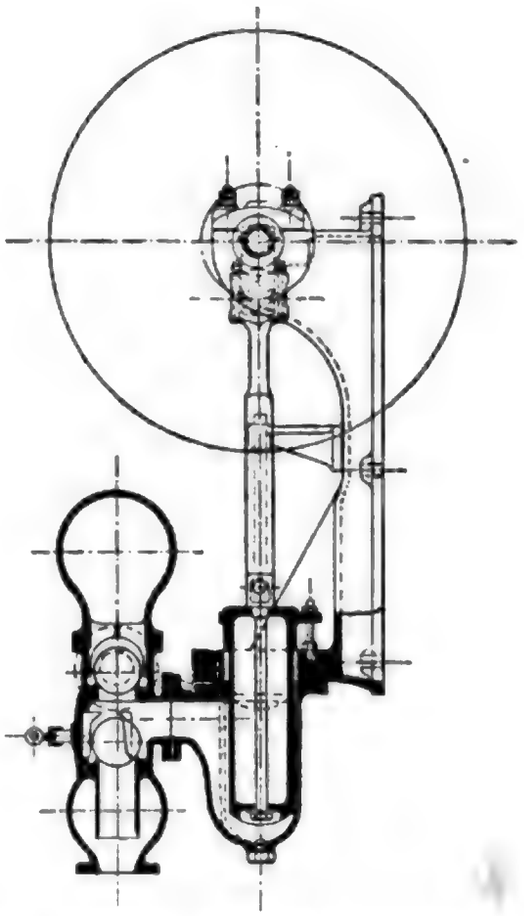


Fig. 113. Paschke's Saug- und Druckpumpe.

F S. 271) ab und liess sie durch ein Kies-Sägespanfilter laufen.

Hier wird die klare Kochlauge durch eine Saug- und Druckpumpe h (Fig. 110) erst vom höher gelegenen Stutzen d (Fig. 111), und, wenn noch weiter klar geworden, vom untern d (Fig. 111) abgesaugt und in das Vorratsbassin über den Kochern geschafft.

Eine praktische Paschke'sche Konstruktion dieser einfach wirkenden Saug- und Druckpumpe 150 mm Durchm. Plunger, 250 mm Hub mit gusseisernen Kugelventilen, sowie Saug- u. Druckwindkesseln ist Fig. 113 in einem Seitenschnitt $^1/_{20}$ natürlicher Grösse dargestellt.

Man kann mit Schwachlauge aus dem Reservoir b (Fig. 108) eine zweite Abkochung des Kalksatzes bewirken und die gewonnene zweite Kochlauge durch die Pumpe h (Fig. 110) ebenfalls in das Vorratsbassin für Kochlauge bei den Kochern überführen.

Der zurückbleibende Schlamm wird durch das Ablassventil e (Fig. 111 u. 112) in einen der Nutschfilter d (Fig. 109 u. 110) abgelassen und zuerst die starke Lauge abgesaugt, welche direkt in das Vorratsbassin für die starke Kochlauge kommt; hierauf wird Warmwasser aus e (Fig. 108) auf den Schlamm gegeben und dieser dadurch ausgesüsst; die entstehenden schwachen Laugen werden durch eine der Pumpen h nach dem Schwachlaugenbassin b befördert.

Die Filter d für die Anlage Fig. 108/10 haben 2,3 m Durchm. Die Konstruktion des Paschke-Filters mit Absaugung ist durch Fig. 114 im Schnitt, Fig. 115 (in um 90° gedrehter Stellung) im Aufriss dargestellt.

Das flache cylindrische Gefäss A (Fig. 114) mit gewölbtem Boden ist um zwei Zapfen drehbar. Am Zapfen rechts ist ein Schneckenrad l (Fig. 115) aufgekeilt. Mit

Digitized by Google

der eingreifenden Schnecke l, Schneckenwelle und Handkurbel L ist das auf einem Gerüst oder auf eisernen Ständern sicher montirte Gefäss A drehbar.

Der Zapfen links ist hohl und kann der unter dem falschen Boden F befindliche Raum b (Fig. 114) durch Rohrleitung h und Hahn H mit einem der Recipienten (Vacuumraum) f (Fig. 108/10) in Verbindung gesetzt werden. Der Hahn K am gewölbten Boden des Filtergefässes dient für Ablassen der dünnen Lauge in einen Trichter mit Rohranschluss R. Der obere Filterraum a dient zur Aufnahme des auszusüssenden Kalkschlammes. Der in der unteren Abteilung b durch entsprechende Stützen f f1 (Fig. 114) und Winkeleisen verstärkte Filterboden F besteht aus kräftigem gelochtem Blech und darüber gespanntem Filtertuch aus Leinwand. Bei J befindet sich ein Lufteinlasshahn. S ist ein Fangblech, um beim Kippen des Gefässes A die Laugereste, die trotz Oeffnung des Hahnes K sich etwa noch im unteren Raum b befinden sollten, zurückzuhalten, d. h. vor dem Ablaufen und Vermischen mit dem Kalkschlamm zu schützen.

Zur Bedienung der Rezipienten unserer Anlage (Fig. 108/10) dienen zwei Paschkesche Luftpumpen g. Dieselben sind S. 278 Fig. 116 in Vorderansicht, Fig. 118 in teilweisem Schnitt 1/30 der wirklichen Grösse dargestellt.

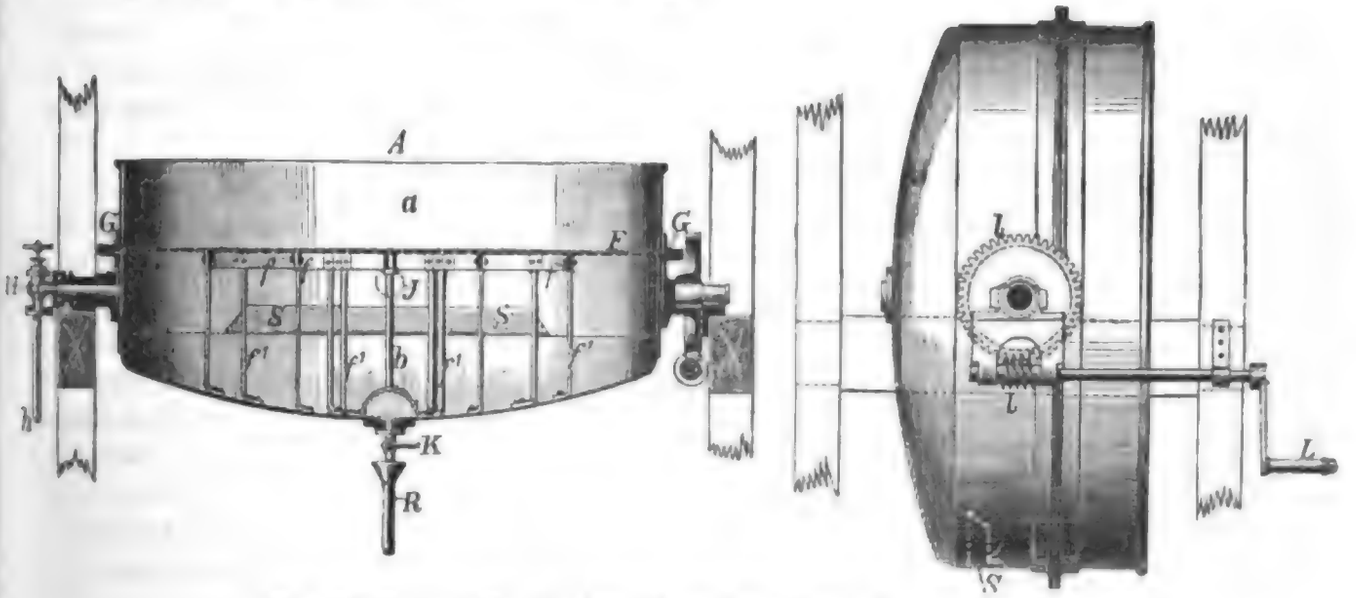


Fig. 114 Schnitt, Fig. 115 Ansicht (gekippt) eines Paschke-Filters.

Diese Luftpumpen sind doppeltwirkend, sie haben 300 mm Durchm., 300 Hub des Kolbens. Bei a (Fig. 118) tritt die aus den Rezipienten f (Fig. 108/10) mittels Rohrleitung angesaugte Luft in den dem Pumpencylinder angegossenen Kanal l, resp. durch die Saugventile s in den Cylinder C, bei b, durch die Druckventile s1 in den Kanal l1 tretend, ins Freie.

Die Kanäle und der Cylinder werden durch kaltes Wasser, welches in das sie umgebende Gefäss G unten ein- und oben abgeführt wird, gekühlt.

Nach dem bereits oben Gesagten ist nur noch zum Verständnis der Arbeitsweise mit der Anlage zuzufügen, dass die Luftpumpen g (Fig. 109 u. 110) die cylindrischen Rezipienten f von 1 m Durchm. und 9½ m Länge unter Vacuum stellen, so dass sie jeden Augenblick mittels Rohrleitung h (Fig. 114) fähig sind, bei Oeffnung des Hahns H (Fig 114) unterhalb des Filterbodens F des Sauggefässes A Luftverdünnung von etwa 60 cm Vacuum unter der Kalkschlammschicht hervorzubringen und dem Schlamme so Lauge und aufgelassenes Wasser zu entziehen.

Die abgesaugte Flüssigkeit sammelt sich im unteren Raume b. Nach vollständiger Absaugung wird der Hahn H geschlossen,

Digitized by Google

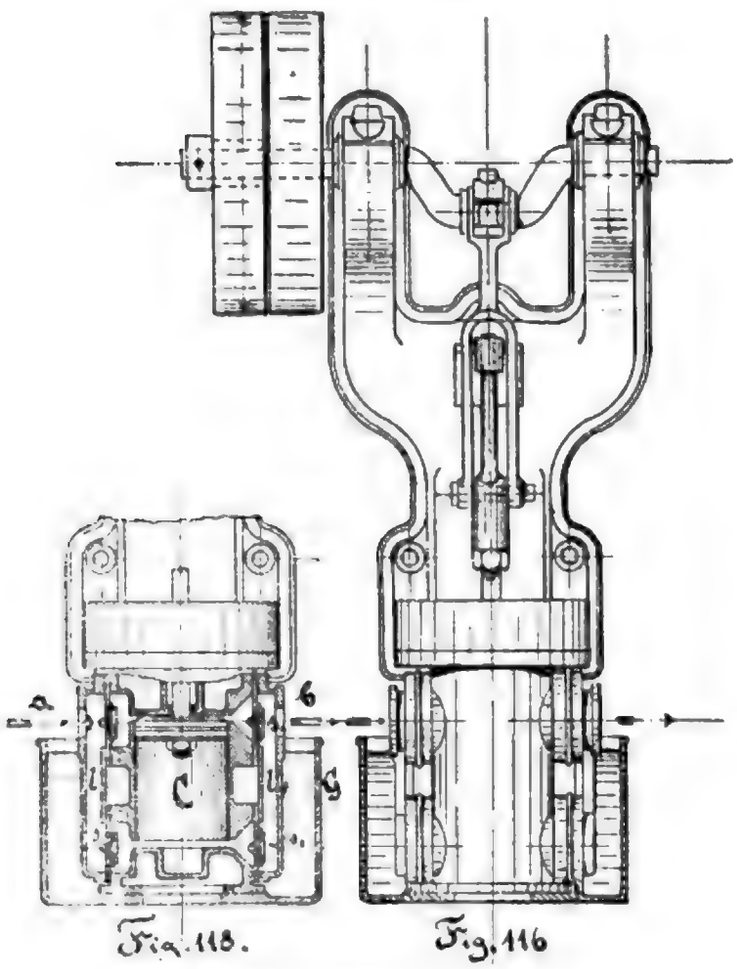


Fig. 116/18. Paschke's Luftpumpe.

durch Oeffnung des Hahnes J (Fig. 114) Luft nach b eingelassen. Oeffnet man den Hahn K, so geht die Dünnlauge in den Trichter, resp. das Rohr R und läuft in ein Sammelgefäss oder wie hier direkt nach einer der Laugenpumpen h (Fig. 110 und Fig. 113) ab, welche sie in das Vorratsbassin b (Fig. 108) befördert.

Auf der Oberfläche des Kalkschlammes bilden sich während des Nutschens zahlreiche Risse, die mit einem Streichbrett unter Zufluss von Wasser zugestrichen werden müssen, da sonst an diesen Stellen die Luft eintritt und eine ungleichmässige Auswaschung des Schlammes erfolgt.

Nach einer Analyse der Muldener Hütte, Freiberg enthielt derartig ausgesüsster Schlamm einer Strohstofffabrik 43 % Feuchtigkeit.

Der getrocknete Schlamm enthielt

80,20 % $CaCO_3$
3,07 % Na_2CO_3
1,75 % Fe_2O_3 und Al_2O_3
8,75 Unlösliches
7,04 Glühverlust.

Rechnen wir auf 100 kg Strohstoff 29 kg Aetzkalkaufwendung, so entstehen daraus (nach dem S. 268 linke Spalte Mitte Gesagten) etwa $\frac{29 \cdot 100}{55,8} = 52$ kg tr. ged. Schlamm, der also 3,07 . 0,52 = 1,6 kg kohlensaues Natron enthält, woraus sich die sehr günstige Arbeit der Nutschfilter ergibt und die S. 267 rechte Spalte erhobenen Zweifel bezüglich des Wertes der Schlammabsaugung beseitigt.

Die Laugenpumpen h S. 275 Fig. 110 dienen zum Transport der starken Kochlauge nach den Kochern und der Schwachlauge nach Bassin b.

Schliesslich sei noch erklärend hinzugefügt, dass nach vollständigem Aussüssen und Absaugen und Ablauf des letzten Waschwassers das Filtergefäss A (Fig. 114/15) mittels der Schnecke und Schneckenrad aus vorher wagrecht liegender (Fig. 114) Stellung in die vertikale (Fig. 115) Stellung gedreht wird, wobei der entlaugte Kalkrückstand herausfällt. Der Rest des Rückstandes kann dann bequem herausgekrückt werden.

Die Natronlaugen-Herstellung aus Ofenschmelze.
(Sulfatlaugen-Herstellung.)

Hierfür können die zwei vorbeschriebenen Einrichtungen gleichfalls Anwendung finden, jedoch müsste auf ein gründliches Zerkleinern der Schmelzekuchen und das Eintragen der Schmelzestückchen, auch bei Anwendung der Fig. 103/05 S. 272/73 dargestellten älteren Einrichtung, in Einhänge- oder Ringkörbe aus gelochtem Eisenblech ehalten werden, da die Schmelzestücke sich schwerer auflösen und die unteren Rührarme gefährden.

Erleichternd für den Kaustizirungsprozess ist es, dass weniger Natronverbindungen

Digitized by Google

aus kohlensaurem Natron bestehen, also weniger Na_2CO_3 in NaOH überzuführen ist.*)

Der Vorteil wird bei der Herstellung der Schmelze im Ofen aus den Dicklaugen der Verdampfstation unter Zufügung von frischem Sulfat und reduzirenden Stoffen Koks, Anthracit etc. erreicht. Diese kohlenstoffhaltigen Substanzen wirken beim Schmelzprozess reduzirend auf das Sulfat ein nach folgender Gleichung:

$$Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO.$$

Es bildet sich also in der Masse des Schmelzherdes Schwefelnatrium oder Natriumsulfid und Kohlenoxydgas, welches sich bei hinreichender Menge Sauerstoff in den Rostgasen noch in Kohlensäure verwandeln kann.

Nach anderer Auffassung ist es sogar wahrscheinlich, dass sich Kohlensäure direkt bildet nach der Gleichung:

$$Na_2SO_4 + 10C = 5Na_2S + 10CO_2$$

Es erscheint selbstverständlich, dass keine dieser Reaktionen rein verläuft und dass noch eine Menge anderer Reaktionen nebenher auftreten können.

Das Streben der Fabrikanten muss darauf gerichtet sein, aus dem zugesetzten Sulfat möglichst viel Sulfid zu erzielen. Dieses Sulfid der Schmelze ist dem Kaustizirprozess gegenüber indifferent, es braucht also keinen Kalk, weswegen dessen Aufwendung wesentlich geringer wird. Auch die Kalkrückstände werden in ihrer Menge dadurch verringert, was einen weiteren Vorteil in sich schliesst.

Der Unterschied in der Zusammensetzung der Sodaasche und Sulfatschmelze von Strohstoffablaugen geht aus den auf S. 94 u. S. 95 schon veröffentlichten Analysen von wiedergewonnenen Salzen bei der Strohstoffherstellung hervor:

Bestandteile	Natronasche Goldberg S. 94	Sulfatschmelze Schacht S. 95
Na_2CO_3	65,67 %	39,70 %
Na OH	3,74 „	4,00 „
Na_2S	0,52 „	28,75 „
Na_2SiO_3	14,88 „	7,02 „
Na_2SO_4	4,74 „	2,80 „

*) Man vergleiche die Ausführungen des Herrn W. Schacht S. 95/8 dieses Teiles III.

Aus der Praxis der Holzzellstofffabrikation liegen folgende Analysen von wiedergewonnenen Salzen vor:

Bestandteile	Natronasche vorn S. 95 r. Sp.	Sulfatschmelze Beveridge*)
Na_2CO_3	85,9 %	70,89 %
Na OH	— „	— „
Na_2S	2,7 „	14,45 „
Na_2SO_4	8,5 „	4,87 „
Na_2SiO_3	1,2 „	2,35 „

Von Schacht sowohl, als auch von Beveridge werden die unter deren Namen stehenden Schmelzen als sehr gute bezeichnet. Aus der Tabelle X S. 105 und dem weiteren an jener Stelle folgenden Text ist indes zu erkennen, dass der Na_2S-Gehalt in beiden Fabrikationszweigen bald höher, bald tiefer liegen kann.

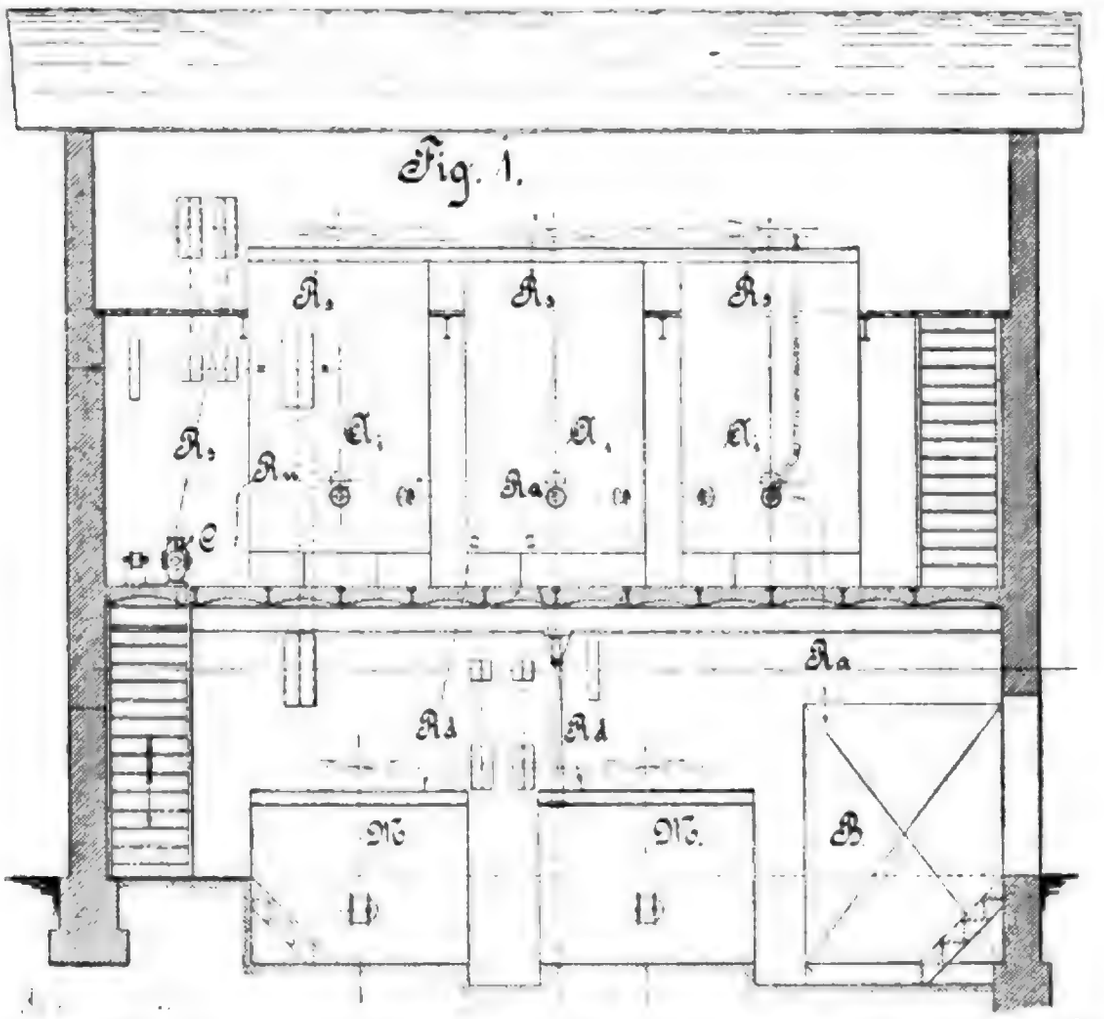
Die deutschen Strohstofffabriken sahen sich bei den Ansprüchen an die Güte ihres Erzeugnisses und auf Grund fabrikatorischer Rücksichten bei Uebergang von der Aetznatron- in die Sulfat-Verwendung gezwungen, ihren Aufwand an Salzen zur Herstellung der Kochlaugen zu erhöhen; so erklärt sich, dass hier (wie früher schon S. 91 und 108 erwähnt war) die Kalkaufwendung sich nicht wesentlich verringerte.

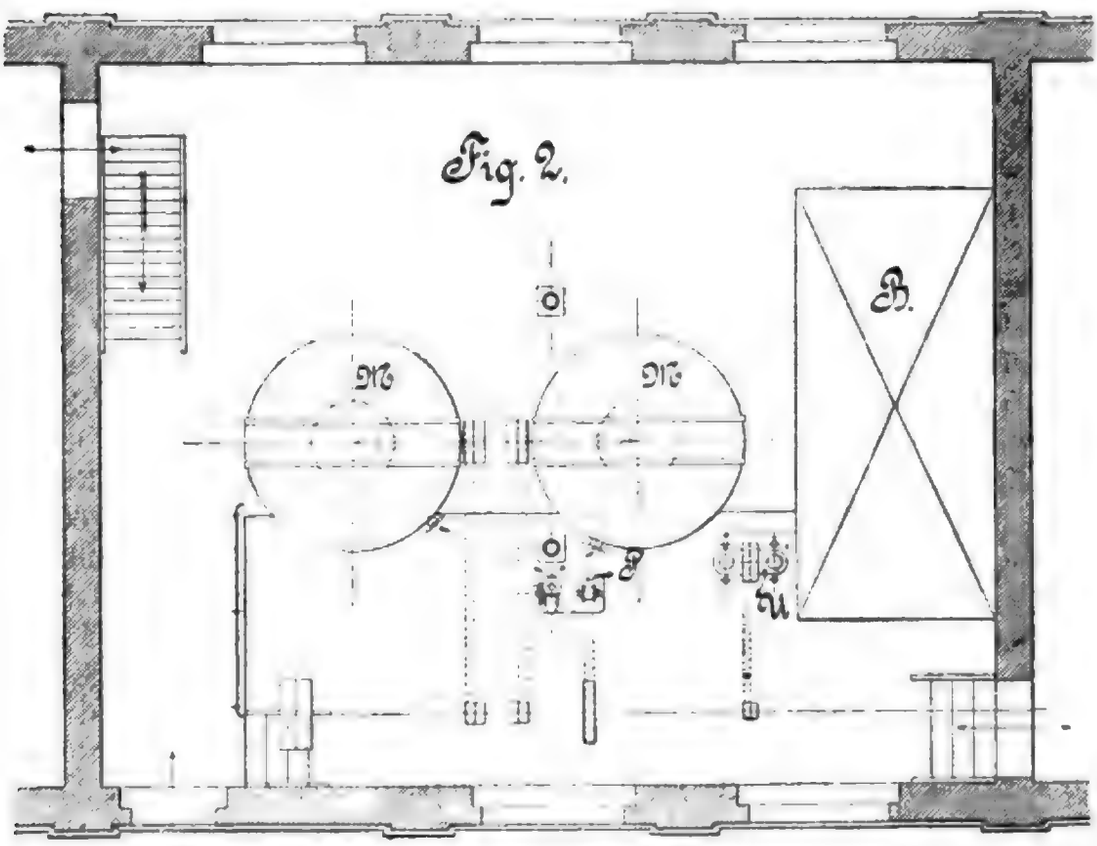
Hier müsste freilich noch erwähnt werden, dass durch das Umschmelzen der Natronsalze beim Strohstoff-Sulfatverfahren grössere Mengen Kieselsäure an Natron gebunden werden, welche ihrerseits wieder einen grösseren Kalkverbrauch bei der Kaustizirung bedingen.

Anders bei der Holzzellstofffabrikation. Nach dem S. 91 (rechte Spalte Mitte) Gesagten verbraucht man beim Natronverfahren auf 100 kg Holzzellstoff 60—77 kg Aetzkalk; nach dem S. 108 (linke Spalte Mitte) Gesagten beim Sulfatverfahren auf 100 kg Sulfatholzzellstoff nur 40—45 kg. Man erspart hier also 33 % Kalk, was recht erheblich ist. Die Verminderung der Kalkrückstände in gleichem Verhältnis ist selbstverständlich.

* The Worlds Paper Trade Review, 2 March 1900 S. 32.

Digitized by Google





Taf. 119. Fig. 1 Aufriss. Fig. 2 Grundriss. Neue Sulfatlaugen-Herstellungs-Anlage.

Digitized by Google

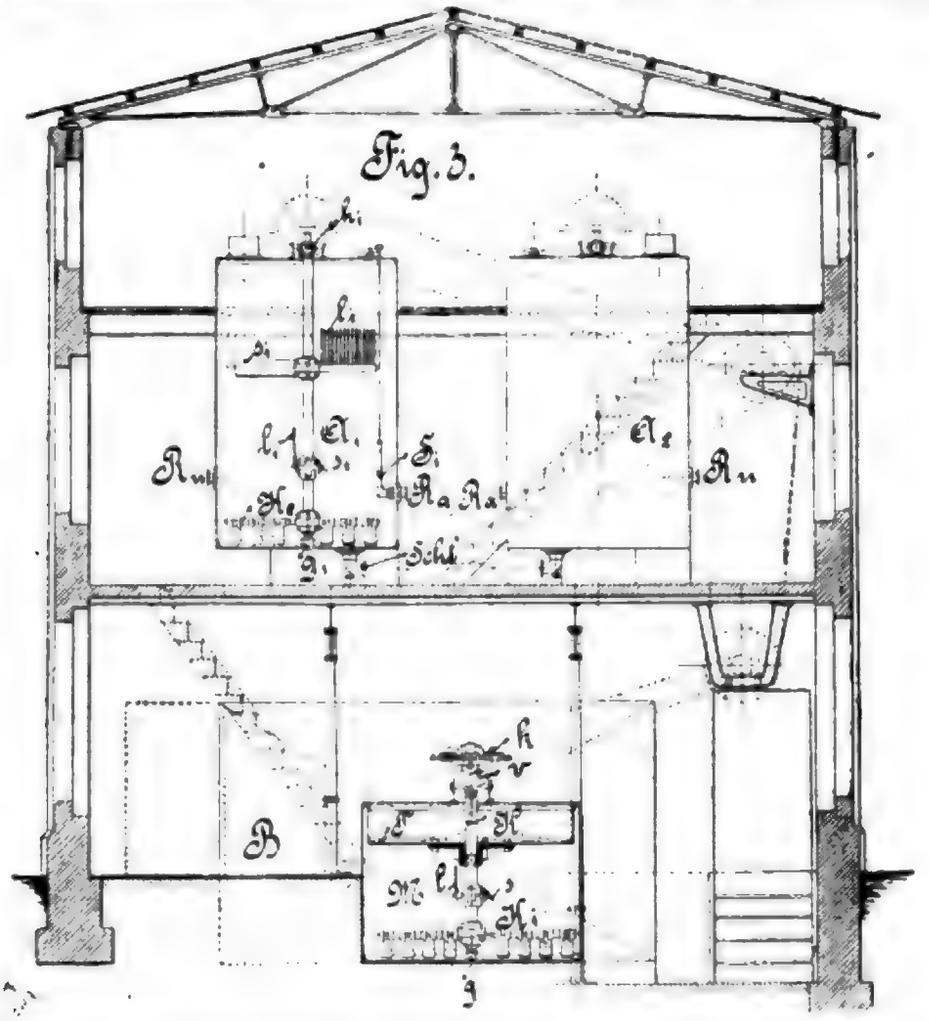


Fig. 3.

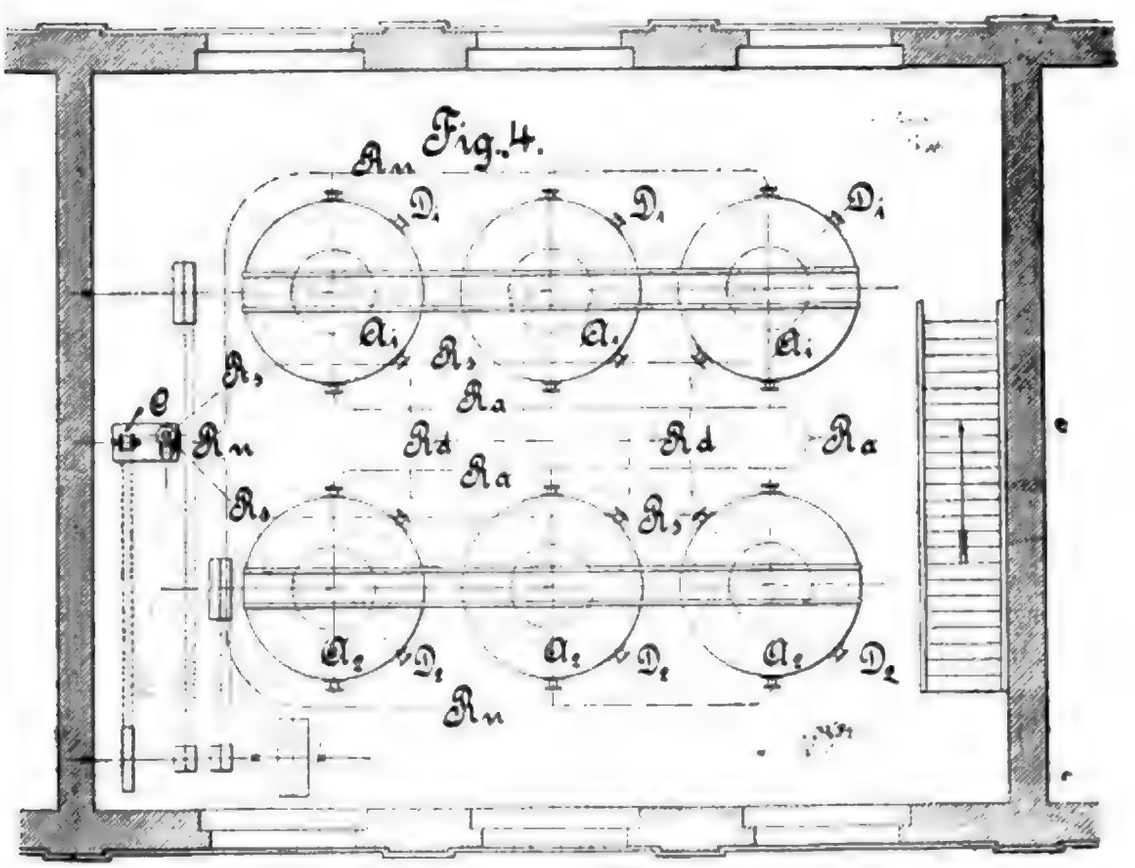


Fig. 4.

Nach Schacht, ausgeführt von der Germania. Tafel 120. Fig. 3 Schnitt, Fig. 4 Grundriss.

Digitized by Google

Sulfatlaugen-Herstellungsanlage.

Nach W. Schacht-Weissenfels,

ausgeführt von

der Maschinenfabrik Germania in Chemnitz.

Die Laugenherstellung unter Rücksichtnahme auf die Schmelzauflösung hat mancherlei Aenderungen und Verbesserungen erfahren. Es stehen dem Verfasser die Zeichnungen einer neueren, nach Schachts Angaben von der Maschinenfabrik Germania ausgeführten Anlage zur Verfügung, welche S. 280/81 Taf. 119/20 Fig. 1 bis 4 dargestellt ist.

Fig. 1 Tafel 119 gibt einen Aufriss der einen Hälfte der Anlage. M im Souterrain zeigt die Gefässe 3 m Durchm., 2,2 m Höhe zum Auflösen der Schmelze und Einlöschen des Aetzkalkes. A sind die Rühr-, Aufkoch- und Klärgefässe 2,5 m Durchm., 4 m Höhe im Hochparterre. Auf dem Boden dieser Etage ist eine Schwachlaugenpumpe C montirt, man ersieht ausserdem die Fussböden, Treppen, Transmissionen, Rohrleitungen und das Starklaugebassin B.

Fig. 2 ist ein Grundriss des Souterrains mit den Auflösegefässen M, dem Starklaugebassin B und zwei weiteren Pumpen P und U. Die erste Pumpe P dient zum Saugen der Schmelz- und Kalklösung von M und Aufpumpen dieser in die Gefässe A.

Die Doppelpumpe U saugt die starke Kochlauge aus B an und schafft sie direkt in die Kocher oder besser in ein Messgefäss der Kochlauge, welches auf dem Kocherboden aufgestellt ist.

Die Saugrohrleitungen von den Gefässen M nach Pumpe P sind durch die zwei Pfeile angedeutet.

Fig. 3 stellt einen Querschnitt durch die Kaustiziranlage dar, wobei ein linkes Klärgefäss A und ein Auflösegefäss M durchschnitten sind. Betreffs des letzteren ist der Kegelradantrieb k, die Lagerung der stehenden Welle durch obere Ringspur r der drehbare Teller T mit durchlochten Boden- und Seitenwänden, die an den oberen Trägern fest montirten Klopfer K in Seitenprojektion, und die stehende Welle mit Kammrührern l samt schrägen Rührern s und Bodenklopfer K_1 an mitrotirender Querwelle, sowie die Bodenlagerung g gezeigt.

Der Klopfer K im oberen Teller T, der Kammrührer l, der Rührarm s und die mit der Welle gedrehten Klopfer K_1 am Boden des Gefässes M tragen zur vollständigen Lösung und energischen Durchmischung wesentlich bei.

Die oberen Gefässe A sind ebenfalls je mit einem Rührwerk ausgestattet, an den stehenden Wellen sind Kammrührer l_1, Rührschienen s_1 und Klopfer K_2 am Boden des Gefässes angebracht. Die stehende Welle ist oben durch ein Halslager h_1 und ein unteres Spurlager g_1 gelagert. Am Boden der Gefässe sind je ein Schlammventil Schl montirt, dieselben sind durch entsprechende Hebel von unten zu öffnen und dienen zum Ablassen des ausgewaschenen Kalkschlammes.

Fig. 4 Taf. 121 zeigt einen Grundriss für das Hochparterre mit der Pumpe C, den Klärgefässen A, Transmissionen, Treppe und verschiedenen Rohrleitungen.

Arbeitsweise mit diesem Apparat.

Die Schmelze wird nach Füllung des Gefässes M (Fig. 3) mit warmer schwacher Lauge in den von dieser Flüssigkeit teilweise gefüllten Teller T eingeschaufelt und löst sich hier unter Einwirkung der Klopfer K auf, darauf kommt der gebrannte Kalk in diesen Teller und löscht sich in der Lösung allmälig ab, wobei sich die Temperatur der Flüssigkeit erhöht.

Die Pumpe P (Fig. 2) saugt die so erhaltene Flüssigkeit von M an und hebt sie in eines der Gefässe A durch eine nicht mitgezeichnete Rohrleitung. Darauf wird dieselbe mit Dampf, welcher durch eine ebenfalls nicht mitgezeichnete Rohrleitung in die Stutzen D_1 und D_2 (Fig. 4) eingeführt wird, aufgekocht und dann dem Absitz- und Klärprozess überlassen. Die klare Lauge wird durch ein Schwenkrohr S_1 (Fig. 3) mit Ventil, welches mittels Hebel geöffnet und geschlossen werden kann, durch Rohrleitung Ra in das Bassin B abgelassen. Durch die Pumpe C wird

Digitized by Google

der verbleibende Kalkschlamm des gedachten Gefässes mit schwacher Lauge, die mittels der Rohrleitung Ru aus einem der anderen Gefässe A gesaugt wird, durch die Rohrleitung Rs (Fig 4 und 1) aufgefüllt. Dieser Aufguss wird aufgerührt und nach dem Klären ebenfalls in das Starklaugebassin abgelassen. In gleicher Weise kann eine dritte Füllung gemacht und diese schwache Lauge wieder für Auswaschen des Kalkschlammes eines weiteren Gefässes verwendet werden, schliesslich wird durch eine nicht mitgezeichnete Leitung der Pumpe C warmes Waschwasser zugeführt und nach dem Gefäss A gepumpt. Diese letzte schwache Lauge geht durch die Rohrleitung Rd in einen der Mischer M, um für die Wiederholung des Prozesses zu dienen. Man erreicht auf diese Weise eine sehr gründliche Auswaschung des Kalkschlammes, der schliesslich durch das Ventil Schl in Gruben ausserhalb der Anlage abgelassen wird.

Fig. 121/22 verdeutlichen die Einrichtung des Schwenkrohres oder Hebers der

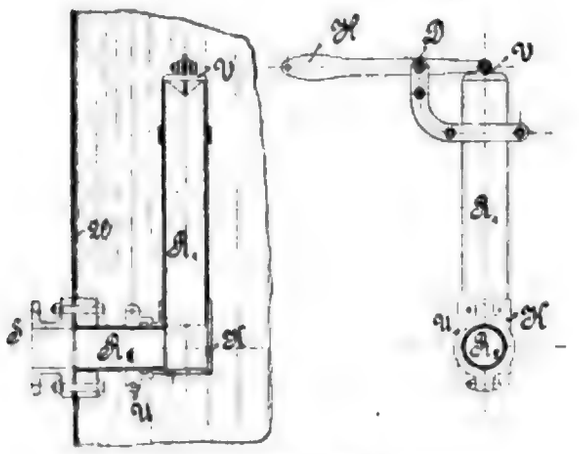


Fig. 121 Schnitt, Fig. 122 Ansicht.
Schwenkrohreinrichtung.

Koch- und Klärgefässe A obiger Tafeln. W ist die Gefässwand, S der Stutzen für den Ablassrohrleitungs-Anschluss (Ra der früheren Tafeln) R1 u. R2 sind zwei rechtwinkelig zu einander stehende Rohrstücke, R1 trägt das Kniestück K. Eine auf R2 festgeschraubte Schelle U, welche mit einem Ringvorsprung in einen entsprechenden Falz des Kniestückes K eingreift, ermöglicht die Drehung des Kniees mit dem Rohrstück R1. Die obere Oeffnung von R1 kann durch ein Ventil, welches von einem Hebel H mit Drehpunkt D regiert wird, von oben geöffnet und geschlossen, sowie höher oder tiefer eingestellt werden.

Die Leistungsfähigkeit einer solchen Anlage ist sehr gross, wenn die Klärung der Kochlaugen den Herstellungsprozess nicht verzögert.

Die Klärung ist wiederum abhängig von der Beschaffenheit des Kalkes, wie bereits vorn S. 89 etc. mehrfach hervorgehoben war.

Die Taf. 119/201 S. 280/81 dargestellte Anlage reicht für 16—25 t tr. ged. Zellstofferzeugung im 24stünd. Betriebe aus.

Die Anordnung der Laugenbereitungsanlagen unserer Zellstofffabriken findet sich auch noch in mancherlei anderer Weise getroffen.

So arbeitet eine günstige Resultate erzielende grössere Anlage in Deutschland mit 4 hochstehenden Auflöse- u. Kaustizirgefässen mit Rührwerken und Einhängekörben. In letzteren werden die in Stücke zerschlagene Schmelze, die Soda und der Kalk eingetragen. Die Lösung wird entsprechend durch Dampf erwärmt und nach Stillstellen der Rührwerke abgeklärt. Die nicht ganz vollständig geklärte Lauge wird durch Heber in vier unten stehende, inhaltlich gleiche Klärgefässe abgelassen und klärt sich hier vollends ab. Die starke Lauge gelangt nach Passiren eines Kies-Sägemehlfilters in die Kocherei. Der in den oberen Gefässen verbleibende Schlamm wird ausgesüsst, die dünnen Laugen werden zu neuen Ansätzen verwendet und der verbleibende Kalkschlamm wird in Schlammkästen, wie S. 271/3 beschrieben, abgelassen.

Eisenspäne als Laugenfiltermaterial.

Wie Verfasser jüngst erfuhr, ist man in den grossen Natron- und Sulfat-Holzzellstofffabriken in Amerika mit den Sand- und Sand-Sägemehl-Filtern nicht zufrieden, man klagt über Lösung der Kieselsäure

Digitized by Google

durch die Laugen und verwendet statt dessen Eisenspäne als Filtermaterial.

Man darf übrigens annehmen, dass sich nur sehr wenig Kieselsäure in einem Sandfilter, das mit gutem Quarzsand beschickt wird, auflöst. Diese Kieselsäure hatte, soweit der Verfasser beobachten konnte, sogar nach Jahr und Tag keine schädigende Wirkung auf das Resultat der Kochung von Holz mit Natronlaugen geäussert.

Nach der Meinungsäusserung eines sachverständigen Freundes löst heisse Aetznatronlösung indessen merkliche Mengen Kieselsäure. Das kieselsaure Natron ist unwirksam. Die Kieselsäure sebst bleibt auch beim Eindampfen und Ausbrennen der Rückstände in der Asche. Sie wird sich mit der Zeit anreichern und unangenehme Folgen nach sich ziehen.

Mein Freund hält den Eisenspanfilter für eine wertvolle Verbesserung.

Bequeme und rationelle Schmelzlöse-Einrichtungen.

Es sei hier nochmals auf die bequeme und rationelle Auflösung der Schmelze, wie sie aus den Oefen fliesst, hingewiesen.

Wie Herr Direktor Enderlein diese Einrichtungen gebaut hat und den Arbeitsprozess leitet, ist Seite 256/57 näher gesagt.

Darnach empfiehlt es sich zwar nicht, die glühend flüssige Schmelze direkt in das Auflösegefäss fliessen zu lassen, aber die erhärtete, noch warme Schmelze kann in nahe den Oefen plazirten Auflösern eingetragen und direkt gelöst werden. Man erreicht schnellere Lösung mit weniger Kochdampfaufwendung bei Transportersparnis.

Die Lösung kann dann in denselben Gefässen kaustizirt und der Gefässinhalt nach Absitzgefässen gepumpt werden.

In anderen Anlagen pumpt man wohl auch die unkaustische Lauge in Kaustizirgefässe, um die Kochung mit Aetzkalk in diesen durchzuführen.

Auch Lösetrommeln haben sich gut bewährt. In ihnen löst sich die Schmelze, da die Stücke sich untereinander stark reiben, sehr leicht auf.

Die Lösetrommeln sind cylindrische Gefässe mit horizontaler Achse aus starkem gelochtem Eisenblech, die in einem gemauerten Bassin liegen und von aussen angetrieben werden. Durch eine Füllöffnung mit aufklappbarem Deckel füllt man die groben Schmelzstücke ein und lässt die Trommel langsam im Wasser rotiren. Es ist auch hier zu empfehlen, diese Lösetrommeln in der Nähe der Oefen anzuordnen, um an Transport zu sparen. Die Lösung wird wieder in die Kaustizirer gepumpt. Das Saugerohr der Pumpe kann so angeordnet werden, dass die ungelösten Teile, die die Löcher der Trommel etwa passirt haben, im Bassin zurückbleiben, so dass ein Verstopfen der Pumpen ausgeschlossen ist.

Hat man 2 solcher Trommeln, so dass man abwechselnd arbeiten kann, so gelingt es leicht, Lösungen von bestimmter Stärke herzustellen.

Es würde zu weit führen, noch mehr der etwas abweichenden Laugenbereitungsanlagen hier aufzuzählen. Nach Vorstehendem wird dem Fachmann ein leichtes Verständnis auch anders angeordneter Anlagen möglich werden.

Kaustizirte und sulfitirte Kochlauge
von **W. Schacht-Weissenfels**
D. R.-P. 122 171 1901.

Die Bemühungen, die Gerüche bei der Aufarbeitung der Ablaugen zu beseitigen, aus den Vegetabilien mehr Ausbeute und für die Papierherstellung besser geeigneten Stoff zu gewinnen, ähnlich wie es beim Kochen des Holzes mit Bisulfitlösung für viele Papiersorten gegenüber dem Natronverfahren geglückt war, führten Herrn W. Schacht nach langen Versuchen zur Herstellung einer neuen Kochlauge, die nunmehr in Deutschland in den Strohstofffabriken von J. W. Zanders, Berg-Gladbach und Oskar Dietrich, Weissenfels, sowie in Frankreich und

Digitized by Google

Russland in je einer Anlage zur vorteilhaften Strohstoffgewinnung dient.

Es ist bekannt, dass unsere Getreidestrohe, wie überhaupt alle Stroharten mehr Cellulose enthalten, als durch Kochen mit Aetznatronlaugen gewonnen werden kann. Es werden nämlich beim Kochprozess mit Aetznatronlaugen nicht nur die sog. Inkrusten gelöst, sondern es geht auch ein grosser Teil der Cellulose in Lösung. Nach Abschnitt II. A. Rohstoffe dieses Werkes S. 45/6 haben frühere, heute als veraltet anzusehende chemische Untersuchungen von Hugo Müller-London für Roggenstroh über 49%, nach Emil Wolff sogar 54% des Strohgewichtes an Cellulose ergeben. Nach neuerer Anschauung ist der Gehalt des Strohes an Cellulose noch viel grösser. Schacht nimmt 60 bis 70% Zellstoff und Nebenzellstoff an.

An reinem gebleichten Strohstoff war aber bei Anwendung des Natronverfahrens nur 36—42% vom Strohgewicht im Grossbetriebe zu erzielen.

Durch das Sulfatverfahren wurde zwar die Ausbeute um etwas erhöht, aber erst mit der neuen Kochlauge ist nach Versuchen Schachts* auch im Grossen 10 bis 20% und darüber mehr Stoffausbeute erzielt. Nach Schachts Angabe soll man auf 45—55% (statt obiger 36 - 42%) des Strohgewichtes an Strohstoffausbeute rechnen können. Ferner sagt Schacht: »Der entlaugte und ausgewaschene neue Zellstoff erscheint gegenüber den bekannten Natron- und Sulfatstoffen viel heller und kräftiger, er ist leichter teilbar, geschmeidiger, sowie cohäsions- und verfilzungsfähiger in der Faser. Auch ist der neue Stoff etwas leichter bleichbar und enthält nur geringe Mengen Gummikörper, Ketone etc.«

Mangels letzterer tritt nach Schacht beim neuen Stoff kein Verderben und kein weiterer Celluloseverlust durch Fermentation, Vergilben und Pilzwucherungen ein. Endlich fallen die schwer zu beseitigenden, belästigenden Gerüche des Sulfatverfahrens bei der Stoffherstellung und Aufarbeitung mit den neuen Ablaugen fort. Der Stoff und die Ablaugen haben vielmehr einen nicht unangenehmen, aromatischen Geruch.

Die neue Lauge hat sich auch zum Kochen von Esparto gleich günstig bewährt, man hat 55—60% Ausbeute an gebleichter Ware erzielt, was bisher für unerreichbar galt.

Besonders gut geeignet soll die neue Lauge auch zur Gewinnung von Jutestoff sein.

Die Herstellung der neuen Kochlaugen erfolgt durch Einleiten schwefliger Säure (SO_2) in die Soda -, die wiedergewonnene Rohsoda - oder die Schmelzelösung, und zwar solange, bis alles Aetznatron (Na OH), Schwefelnatrium (Na_2S), Kieselsaures Natron (Na_2SiO_3) und ein Teil des kohlensauren Natrons (Na_2CO_3) in neutrales unterschwefligsaures Natron oder Thiosulfat ($Na_2S_2O_3$) und neutrales schwefligsaures Natron oder Monosulfit (Na_2SO_3) übergeführt ist. Der Rest an Carbonat der Lösung wird dann durch einen entsprechenden Zusatz von Aetzkalk (Ca O) kaustizirt.

Herr Schacht schreibt die günstige Wirkung seiner Laugen dem neutralen Monosulfit zu, indem es äusserst lösend auf die Inkrusten wirke und die Pflanzenzelle nicht angreife.

Die Laugenerzeugung kann auch noch getrennt geschehen, indem ein Teil der Rohlösung sulfitirt, der andere Teil kaustizirt wird und schliesslich beide Lösungen gemischt werden.

Das Vorgesagte lässt erwarten, dass die Strohzellstofffabrikation ganz ähnliche Vorteile von dem neuen Verfahren haben wird, wie s. Z. die Holzzellstofffabrikation, als zum Natron- und Sulfatverfahren das Sulfitverfahren hinzutrat.

Es muss zukünftigen Nachträgen oder einem späteren Kapitel überlassen bleiben, weitere Aufschlüsse über die Schacht'sche neue Kochlauge, sowie über die technischen

*Wochenblatt für Papierfabrikation, Jg. 1901, Nr. 42, Seite 2795.

Digitized by Google

und wirtschaftlichen Vorteile bei Anwendung in der Strohstofffabrikation zu geben.

Hinzugefügt sei noch, dass die neue Kochlaugenherstellung in den gewöhnlichen Rahmen der meisten Natron-Anlagen passt. Die Herstellung und das Einleiten der schwefligen Säure in die Lauge, entsprechende Führung des Sulfitirprozesses und eine aufmerksame Ueberwachung der chemischen Umsetzungen kommen bei der neuen Laugenbereitung selbstverständlich noch hinzu.

Die Sulfitlösungen und deren Herstellung.

Geschichtliches.

Karsten wies in seinem »System der Metallurgie«, 1832, Band V, Seite 367 nach, dass kohlensaure Metalloxyde beim Ueberrieseln mit Wasser und Durchströmen von Schwefligsäuregas sich in Lösungen schwefligsaurer Salze verwandeln.

Gossage hatte 1836 Türme in die chemische Industrie eingeführt*), die, das Gegenstromprinzip durchführend, zur Absorption von Gasen in Flüssigkeiten dienten. In mit Koks oder sonstigem porösen Material gefüllten Türmen rieselte von oben Wasser oder eine andere Flüssigkeit, während von unten die zu absorbirenden Gase einströmten.

Nach Annales des mines 1842, I. Teil, Seite 477 waren in Stadtbergen, (Westfalen), Röstöfen von Schwefelmetallen (Zinkblenden und Schwefelkies) zur Herstellung von SO_2-Gas im Betriebe. In 3 m hohen Türmen wurden kohlensaures Kupfer enthaltende Erze aufgeschichtet, dieselben wurden mit Wasser oder Erzlösung von oben befeuchtet und von unten von Schwefligsäure-Gas bestrichen. Dabei entstanden Lösungen schwefligsaurer Salze, wie in der Berg- und Hüttenmännischen Zeitung 1856, Seite 218 und 219 zum Ueberflusse noch nachgewiesen wird, was übrigens (siehe oben) Karsten schon 1832 ausgesprochen hatte.

Die Verwendung von Gossage-Türmen zur Herstellung einer konzentrirten wässerigen Lösung von schwefliger Säure stammt von Grace Calvert 1858 und ist im Technologiste, Band XIX, Seite 478 veröffentlicht.

Die schwefligsauren Salze sind zuerst von James Sheridan Muspratt erforscht und in den Annalen der Chemie und Pharmacie Heidelberg 1844, Band 50, S. 259 etc. (S. 274 schwefligsaurer Kalk) beschrieben.

Die Herstellung von saurem schwefligsaurem Kalk ist schon im Handbuch der Chemie von Gmelin und Kraut 1844 II. Band, Seite 197, sowohl durch Auflösen von Calciummonosulfit in wässeriger schwefliger Säure, als durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in wässeriger schwefliger Säure beschrieben.

In Payens Gewerbechemie 1850 S. 142 findet sich die Beschreibung und schematische Zeichnung eines auf dem Gegenstromprinzipe beruhenden Apparates zur Herstellung von schwefliger Säure und saurem schwefligsaurem Kalk. (In dieser Auflage wird nur Schwefel, in der 1872er Auflage, I. Band, S. 231/36 aber auch Schwefelkies, Zinkblende etc. zur Herstellung von SO_2 empfohlen, was übrigens nach dem in den Annales des mines 1842 Gesagten nichts Neues war). Auch in Muspratt, Band VI, Seite 126, 1879 ist darüber zu lesen.

Hatschek hat einen hier auch sehr beachtenswerten Apparat zur Darstellung wässeriger schwefliger Säure für die Spiritusfabrikation angegeben.

Beschreibung und Abbildung finden sich Dinglers polyt. Journal 1868, Bd 188, S. 246. Man vergleiche auch Muspratt Chemie II. Aufl., IV. Bd., Seite 1315, 1869.

*) Man vergleiche Lunge, Sodaindustrie 1879, II. Band, Seite 189.

Digitized by Google

W. Gerland in Macclefield nahm 1863 das englische Patent Nr. 1914*). Nach diesem wird schweflige Säure aus Schwefel oder Schwefelkies gewonnen und zur Lösung des in den Knochen enthaltenen kohlensauren und phosphorsauren Kalkes verwendet. Die gewonnene schweflige Säure wird in grossen Bottichen durch mit Wasser bedeckte Knochenstücke geführt und in ihrem nicht verbrauchten Teile in mit Koksstücken gefüllten Türmen, auf welche von oben Wasser rieselt, vollends absorbirt. Aus der sauren schwefligsauren Kalklösung wird durch Kochen ein Teil der schwefligen Säure ausgetrieben und wieder verwendet

Die Kenntnis und Herstellung von Lösungen sauren schwefligsauren Kalkes war demnach lange vor den Tilghman'schen Patenten 1866/67 Allgemeingut der Wissenschaft und fand ausser bei dem Gerland'schen Verfahren u. a. durch Melsens, Anfang der 1850er Jahre, ausgedehnte Anwendung in der Zuckerfabrikation.

Die Anfänge des Sulfitverfahrens sind vorn Seite 12 etc. in der Geschichte der Zellstofffabrikation mitgeteilt und werden in den heute noch fehlenden S. 33—48 Ergänzungen zu erfahren haben.

Aber auch hier sei ausgesprochen, dass der Amerikaner B. C. Tilghman unbedingt als der geistige Urheber oder Erfinder des heute so bedeutend entwickelten Sulfitverfahrens anerkannt werden muss. Er hat mit seinem Bruder R. A. Tilghman 1866 in den Werken der Firma W.W. Harding & Söhne in Manayunk bei Philadelphia nicht nur im Kleinen, sondern auch in einem grossen rotirenden, innen verbleiten Kocher Sulfitstoff hergestellt und dabei Lösungen schwefligsauren Kalkes in wässeriger Lösung schwefliger Säure benutzt. Aus seinen englischen Patenten, siehe vorn Seite 14 und 15, geht das deutlich und unzweifelhaft hervor, wenn er auch in seinen Patenten die Apparate und Näheres über Herstellung der Lösungen als den Chemikern seiner Zeit bekannt voraussetzt.

Man hat früher und neuerdings versucht, das Verdienst Tilghman's, ein praktisch durchführbares Verfahren zur Gewinnung von Sulfitzellstoff erfunden, ausarbeitet u. im Grossen Sulfitzellstoff zuerst hergestellt zu haben, zu bestreiten. Eine solche Bestreitung wird aber demjenigen Fachmanne, der selbst jahrelang Sulfitstoff erzeugte, nach genauem Studium der engl. Patentschriften Tilghman's*) und bei gewahrter Unparteilichkeit gar nicht in den Sinn kommen, auch wenn er den eigenen Aussagen des 1897 noch am Leben gewesenen B. C. Tilghman im Paper Trade Journal, (vergl. vorn S. 13 linke Spalte) und den Aussagen des Herrn Martin Schindler-Zürich, der den Bruder R. A. Tilghman in Amerika persönlich über die Versuche sprach, keinen Glauben beimessen wollte.

Im Jahrgang 1884 Nr. 51 der Papierzeitung von C. Hofmann-Berlin ist ein ausführlicher Bericht über Schindlers Mitteilungen. C. Hofmann selbst nahm diesen Bericht im Wesentlichen in seinem Handbuch der Papierfabrikation II. Auflage (1895) S. 1418/19 auf und bestätigt den Erhalt einer Probe weissen Sulfitstoffes, der von Tilghmans Versuchen (1866) stammte und gibt derselben das Prädikat »gut«.

Tilghman soll darnach endlich auch ein preussisches Patent auf seine Erfindung am 31. März 1867 erhalten haben. Das amerikanische Patent B. C. Tilghmans datirt vom 5./XI. 1867 und hat die Nr. 70 485.

Es darf und muss B. C. Tilghman nicht nur als Erfinder und Patentinhaber des Sulfitzellstoffverfahrens, sondern auch als solcher bezeichnet werden, der den ersten Sulfitzellstoff aus amerikanischen Nadel- und Laubhölzern fertigte. Wenn er sein erfundenes und im Grossen bereits ausgeübtes Verfahren nicht fabrikatorisch aus-

*)Siehe auch Wagners Jahresbericht, Jg. 1864, Seite 186.

*)Vergleiche diesen Abschnitt, Geschichte, S. 13—15.

Digitized by Google

beutete, so waren andere zwingende Umstände, nicht aber ein Misslingen der Erzeugung im Grossen daran schuld (vergl. Seite 15).

Was nun die Lösungsflüssigkeit zum Kochen des Holzes anlangt, so spricht Tilghman in seinen engl. Patenten ausdrücklich von schwefligsauren oder doppeltschwefligsauren Verbindungen mit Kalk oder einer anderen geeigneten Basis, deren Vorhandensein in der Lösung der schwefligen Säure dem faserigen Produkt eine hellere Farbe gebe und die Bleiche erleichtere.

Ueber die Herstellung der Kochflüssigkeit für einen grossen Kocher durch die Gebr. Tilghman berichtet Schindler an den oben angeführten Stellen, dass zur Bereitung der schwefligen Säure ein sehr gut arbeitender Oten, System Harrison Blair, mit automatischem Speiseapparat angewendet wurde, der infolge spezieller Einrichtung des Herrn R. A. Tilghman keine Sublimation von Schwefel aufkommen liess. Das erzeugte Schwefligsäuregas wurde in Kühlgefässen gekühlt und in Türmen von 1,55 m Durchm. von herabträufelndem Wasser absorbirt. Kalkrückstände der Manayunk — Natronzellstofffabrik wurden ferner in Kufen mit Wasser angerührt und in Suspension erhalten. Die schweflige Säure trat am Boden der Kufe in die Flüssigkeit und bildete unter Austreiben der Kohlensäure schwefligsauren Kalk (so Schindler nach Mitteilung in Hofmanns Zeitung und Handbuch).

Dass Tilghman sich darüber klar war, dass er beim Vermischen der schwefligsauren Kalklösung mit der wässerigen Lösung schwefliger Säure eine Lösung doppeltschwefligsauren Kalkes erhielt, oder dass er bei hinreichend langer Einleitung der Schwefligsäure direkt doppeltschwefligsaure Kalklösung herstellte, ergibt sich aus dem Wortlaut seiner englischen Patentschriften und braucht dem Eingeweihten als selbstverständlich nicht erst umständlich nachgewiesen zu werden.

Jeder Chemiker wusste damals, wie heute, dass Calciummonosulfit im Wasser so gut wie unlöslich ist, in wässeriger schwefliger Säure sich aber löst, so ist man nicht im Stande etwas anderes anzunehmen, als dass eben Calciumbisulfit in Lösung ist.

Verfasser ging aber zum Ueberfluss den Angaben Tilghmans in seinem 1866er engl. Patent über die Zusammensetzung einer Lösung nach dem dort angegebenen Rezepte noch näher auf den Grund.

Tilghman's Rezept (vergleiche vorn Geschichte S. 14, linke Spalte, unten): »In einer Lösung schwefliger Säure von 1,025 bis 1,035 spezifischem Gewicht löst man so viel schwefligsauren Kalk, dass das spezifische Gewicht auf 1,07—1,08 steigt.«

Stellt man sich darnach die erste Lösung schwefliger Säure und reinen schwefligsauren Kalk her und fügt von letzterem so viel der ersten Lösung zu, dass die erst trübe Flüssigkeit das von Tilghman genannte spezifische Gewicht hat, so finden sich bei der Jodtitration in der dekantirten ziemlich klaren Flüssigkeit

etwa 4,5450% Gesamt SO_2
2,3913% freie SO_2
2,1537% gebundene SO_2 (entsprechend 4,037% Ca SO_3)

Das ist also eine für die Holzkochung sehr starke, aber in der Zusammensetzung vorzüglich beschaffene Lösung, die auf die Bezeichnung doppelschwefligsaure Kalklösung gewiss Anspruch machen kann. Sie hat grosse Aehnlichkeit mit der S. 120, rechte Spalte, 7—12. Zeile angeführten Frank'schen Lösung von 7° Be.

Tilghman sagt weiter im Patent ausdrücklich, dass man das Holz mit solcher Lösung unter indirekter Erwärmung bis auf 127° C im geschlossenen Kocher 6—8 Stunden zu belassen habe.

Es ist demnach völlig erfunden, wenn neuerdings gesagt wird, Tilghman habe mit wässeriger Lösung von schwefliger Säure operirt und schwefligsauren Kalk nur zur Bleiche benutzt.

Digitized by Google

Wie vorstehend gesagt, wendeten sowohl W. Gerland 1863, wie Tilghman 1866 Türme (im Gegenstromprinzip arbeitend) an, um schweflige Säure entweder in ihren Resten, oder frisch bereitet, in wässerige Lösungen von schwefliger Säure umzuwandeln.

Auch Ekman in Bergvik hat nach Mitteilung Prof. Dr. P. Klasons (Technische Hochschule zu Stockholm) an den Verfasser schon 1874 Türme zur Herstellung der Kochlösungen für Sulfitstoff-Herstellung benutzt. Er sagt in einem Briefe an den Verfasser:*)

„Ich möchte noch zufügen, was in meiner früheren Veröffentlichung nicht gestanden hat, dass Ekman schon von Anfang an Türme für Darstellung der Lösung benutzt hat."

Nach C. Hofmann waren dieselben 4,5 m hoch und hatten 1,5 m Durchm., sie waren mit gebranntem Magnesit gefüllt, auf welchen Wasser herabregnete.

Nach dem Berggeist Jg. 1869 Nr. 97 und 101, S. 513/14 und S. 536/38 waren übrigens dem Lehrer an der Bergschule zu Dillenburg, preuss. Reg.-B. Wiesbaden, Dr. Koch und dem Ingenieur F. Moldenhauer in Heddernheim Türme zur Vernichtung von Rauchgasen, welche schweflige Säure, Schwefelsäure etc. enthalten, patentirt. Solche Türme waren in den Hüttenwerken von St. Blasien, bad. Schwarzwald, reihenweise im Betriebe. Die Türme zur Absorption der Gase aus den Röststadeln und Krummöfen waren mit Koks gefüllt, mit Wasser berieselt und arbeiteten im Gegenstromprinzip. Die aus vier Verblasherden kommenden, viel schweflige Säure enthaltenden Röstgase wurden in gleichen, mit Stücken von kohlensaurem Kalk gefüllten Türmen absorbirt.

Ueber die Einrichtung der Türme ist Ausführliches, jedem Fachmanne sofort Verständliches, sogar unter Anführung von Dimensionen gesagt.

Hölzerne Türme, 24½' rh. (= 7,7 m) Höhe und quadratischem Querschnitt 4' rh. (= 1,25 m) Seite sind durch Roste in ihrer Höhe in 6 gleich hohe Abteilungen getrennt und innen mit zölligen Brettern rauchdicht verkleidet. Unten schloss ein 2½' rh. (= 0,785 m) tiefer Bleikasten rauchdicht an. Durch den Bleikasten gehen das Ablassrohr, das Pumpenrohr und der Stutzen eines Wasserstandsrohres. Die untere Abteilung des Turmes ist leer, die oberen Abteilungen werden durch Einfüllöffnungen, welche durch Holzdeckel und Holzriegel rauchdicht verschlossen werden können, mit Koks- oder Kalkstücken von Doppelfaustgrösse gefüllt.

Die obere Abteilung ist verschlossen und enthält ausser der Füllung einen Schaukeltrog für Benetzung der Füllung mit Wasser. Durch ein von der oberen Abteilung bis in den Abfallgraben reichendes Saugerohr wird eine Luftverdünnung im oberen Teil des Ofens und ein energisches Einsaugen der Rauchgase mittels eines Kanales, der in die unterste Abteilung des Turmes mündet, bewirkt.

Es ist ferner von den mit Kalkstein gefüllten Türmen gesagt, jeder Turm enthalte 250 Kubikfuss (= 7,75 cbm) Kalksteinstücke, welche in 4—5 Monaten auf 100 Kubikfuss (= 2,55 cbm) zusammengehen.

Für die Türme zur Absorption der Gase der Verblasherde wird die Anordnung von Flugstaubkammern erwähnt.

S. 513 mittlere Spalte wird schliesslich gesagt, dass man statt der in St. Blasien günstig angewendeten Saugung mittels Wasserstrahles (Ejektor) auch hohe Türme mit natürlichem Luftzuge angewendet habe.

Fig. 123 und 124 auf folgender Seite 290 geben in 1 : 200 ein Bild der vorstehend beschriebenen Türme, und es ist klar, dass in diesen Vorgängern des Mitscherlichturmes, über den später die Rede sein wird, eine wenn auch dünne u. verunreinigte Lösung doppeltschwefligsauren Kalkes entstehen musste, was

*) Man vergleiche Wochenblatt für Papierfabrikation, Jg. 1900, S. 2152, wo für die Priorität Ekmans, der erste Sulfitzellstoff-Fabrikant der Welt gewesen zu sein, Beweise erbracht werden.

Digitized by Google

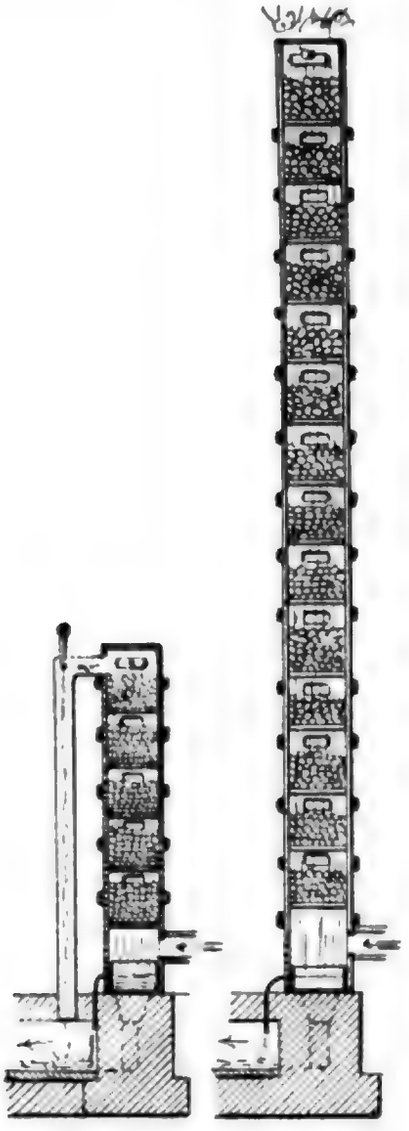


Fig123. Fig. 124
Die Koch-Moldenhauer-Türme 1869.

das Hinschwinden des kohlensauren Kalkes zum Ueberflusse beweist.

Man erkennt aus Fig. 123 die 6 übereinanderliegenden Kammern, von welchen die oberen 5 auf Rosten die aufgeschichteten Kalksteine enthalten; unten rechts treten die Herdgase durch ein weites Rohr ein, durchstreichen die 5 Kammern mit den Kalksteinen, welche von oben durch den angedeuteten Schaukeltrog mit Wasser benetzt werden. Oben links seitlich schliesst mit Krümmer das Absaugrohr an und ist die Rohrleitung mit Einspritzöffnung und der im vertikalen Rohr niederfallende Wasserstrahl angedeutet. In einem unterirdischen Kanal werden die Turmlösung aus dem Bleigefäss durch ein Ablaufrohr gleichmässig mit dem Spritzwasser verdünnt und die überschüssigen von der schwefligen Säure etc. befreiten Abgase abgeführt.

Fig. 124 stellt den wesentlich höheren Turm dar, der mit natürlichem Luftzuge gearbeitet haben soll.

Es mag an dieser Stelle erwähnt werden, dass A. K. Eaton unterm 20. Oktober 1871 das amerikanische Patent 119 224 auf Herstellung von Zellstoff unter Anwendung einer Lösung von schwefligsaurem Natron ($Na_2 SO_3$) nahm. Im kleinen will man auch beim Aufschluss von Holz auf vorzügliche Resultate mit dieser Lösung gekommen sein, im grossen hat sich dieses Verfahren aber nicht eingeführt.

W. Schacht, Weissenfels, schreibt dem $Na_2 SO_3$-Gehalte seiner neuen Kochlauge (s. vorn Seite 285) die günstige Wirkung einer guten Lösung der Inkrusten des Strohes zu.

Auch auf eine dem Sulfitzellstoff-Fabrikanten bekannte und im Abschnitt „Chemikalien und Lösungen“ S. 116/117 u. S. 121 behandelte Sache sei in diesem geschichtlichen Teile noch eingegangen.

Tilghman hat in seinen Patenten ausgesprochen, dass an die Stelle von Kalk Magnesia treten könne. Die meisten Kalksteine enthalten weniger oder mehr Magnesia, die sog. Dolomite der Zechsteinformation enthalten bis über 20 % Magnesia (Mg O) bei etwa 30 % Kalk (Ca O). Magnesit besteht in der Hauptsache aus kohlensaurer Magnesia.

Ich wiederhole die Zusammensetzung der Lösungen von S. 121, die unter Verwendung der drei Gesteinsarten entstehen:

vorausgesetzt reiner kohlensaurer Kalk

$$Ca\,(H\,SO_3)_2 + H_2\,O$$

„ Dolomit: $\frac{a}{n}[Ca\,(H\,SO_3)_2]$

$$+\frac{b}{n}\,[Mg\,(H\,SO_3)_2] + H_2\,O$$

wo $a + b = n$.

„ reine kohlensaure Magnesia

$$Mg\,(H\,SO_3)_2 + H_2O.$$

Der Effekt aller drei Lösungen bei Herstellung von Sulfitstoff aus Holz ist beinahe der gleiche, nur ist zu bemerken, dass der Aufschliessungsprozess mittelst

Digitized by Google

einer Lösung, die nur doppeltschwefligsaure Magnesia oder zum Teil doppeltschwefligsaure Magnesia enthält, flotter von statten geht, und dass nicht so leicht eine Verkalkung oder Verkrustung der Mineralien eintritt, indem das Monosulfit der Magnesia im Gegensatze zu dem des Kalkes löslich ist. Wer also Magnesit oder Dolomit billig zur Verfügung hat, wird sich als Fabrikant lieber dieser Mineralien bedienen*), da sie ihm wirtschaftliche und fabrikatorische Vorteile bieten.

Nach einem österreichischen Patent setzen Dr. V. B. Drewsen und L. J. Dorenfeldt der Calciumbisulfitlösung Natriumsulfat zu; es entsteht aus einem Teil des Kalkgehaltes Gyps, der ausfällt und Natriumbisulfit. Man erhält dadurch eine Calcium-Natrium-Bisulfitlösung, welche bei der Kochung von Holz einen vorzüglichen, leicht bleichbaren Sulfitzellstoff ergeben soll.

Von einer Anwendung im grossen ist dem Verfasser nichts bekannt geworden.

Auf die Türme zur Lösungsbereitung zurückkehrend, so hat der in sehr vielen Ausführungen heute noch betriebene Mitscherlich-Turm gegen den vorbeschriebenen Koch-Moldenhauer-Turm eine volle Füllung auf ganzer Höhe ohne Zwischenroste und ein ⌐ förmiges Gaskühlrohr, wie es allerdings schon lange vorher in Leuchtgasfabriken zu Kühlzwecken angewendet war. Mitscherlich kann beanspruchen, schon Ende der 70er Jahre diese glückliche Kombination bekannter Einrichtungen für Herstellung tauglicher Sulfitlaugen zu stande gebracht zu haben. Ein Recht, andere Turmanlagen zur Herstellung der Lösungen in von Mitscherlich abweichenden Anordnungen zu verbieten, kann nicht zugestanden werden.

Turmanlagen sind später mit verschiedenen mehr oder weniger wichtigen Aenderungen, wie weiter unten noch an einigen Beispielen gezeigt werden soll, ausgeführt. Auch der Chemiker Dr. Karl Kellner hat verschiedene Turm-Konstruktionen vorgeschlagen.

In Konstruktions-, Betriebs- und Wirkungsweise ganz verschieden sind aber schon Dr. Kellners neben- oder übereinander angeordnete Bottiche, die zum Teil mit Kalkstein und Wasser gefüllt und durch Rohrleitungen derart miteinander verbunden sind, dass das Schwefligsäuregas und Wasser, resp. Lösung im Gegenstrome zirkulieren bis zur genügenden Konzentration letzterer. Es sind hier Saug- oder Druckpumpen für das Gas, bei Nebeneinanderstellen der Bottiche auch Pumpen für die Lösungen erforderlich.

Diese Lösungsherstellungseinrichtung hat dafür den schätzbaren Vorteil, von Wind und Wetter, unter denen der Turmbetrieb Störungen ausgesetzt ist, frei zu sein.

Die Sulfitlösungsbereitung mit Kalkmilch in Bottichen ist 13. April 1883 Isaac S. Mc Dougall in England, später auch in Amerika unter Nr. 311 595 patentiert.

Mc Dougall hat 3 nebeneinander stehende Bottiche mit Rührwerken.

Gleichzeitig oder vor Mc Dougall hat auch der mehrerwähnte Dr. K. Kellner Sulfitlaugen in Bottichen mit Rührern, von denen aber je 2 übereinander stehen, mittels Kalkmilch hergestellt.

*) Aus dem Umstande, dass Ekman in Bergvik 1874 Magnesit zur Verfügung hatte und verwendete, sucht nun neuerdings Prof. Dr. F. Fittica in seiner 1902 bei S. Hirzel-Leipzig erschienenen sog. „Geschichte der Sulfitzellstofffabrikation" einen Unterschied zwischen dem Ekman- und dem Mitscherlich-Verfahren abzuleiten. Er will dadurch die Priorität Ekmans als erster Sulfitzellstofffabrikant der Welt, die vom Verfasser im Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1900 S. 2152/3 deutlich nachgewiesen war, zurückdrängen. Nun darüber kann der Herr Professor der Geschichte der Chemie in Marburg beruhigt sein, der akademisch und praktisch im Fach gebildete Chemiker Ekman in Bergvik hat, ehe er Magnesit dauernd anwendete, so gut mit Calcium- wie mit Magnesium-Sulfitlaugen gekocht. Er wusste nur den Vorteil der Magnesium-Sulfitlaugen zu würdigen. Dem Geschichtsforscher und dem Sulfitzellstoff-Fabrikanten genügt zu wissen, dass Ekman sowohl wie Mitscherlich Sulfitzellstoff erzeugten, und dass Ekman der erste war, der es in regelmässigem Fabriksbetriebe fertig brachte.

Digitized by Google

Dr. A. Frank-Charlottenburg und Kommerzienrat M. Behrend verwenden ebenfalls Kalkmilch zur Lösungsbereitung.

In Schweden dürfte der Papiermacher W. Flodquist in Mölndal b. Gothenburg der erste gewesen sein, der ein sogen. Kammersystem mit 10 gemauerten Kammern ausbildete. Die Kammern sind, zu $^3/_4$ mit Kalkmilch gefüllt, hermetisch verschlossen und es wird durch Saugung so lange schweflige Säure mittelst entsprechender Rohrleitungen durch die Kammern geschickt, bis eine 5° Bé starke Lösung entstanden ist. Prof. Dr. P. Klason-Stockholm hält dieses Kammersystem für das einzige System, welches sich dauernd lebensfähig erweisen dürfte.*)

Dieser Ansicht Klasons werden nicht alle Fachleute zustimmen.

In Amerika sind sowohl die Türme, wie die Bottich- und Kammerbetriebe für Lösungsherstellung im Gebrauch und bietet sich in der Folge Gelegenheit, auf Verbesserungen und Unterschiede einzugehen.

Neuerdings ist von Prof. Dr. A. Harpf-Pribram „Die Erzeugung von Holzschliff und Zellstoff. Wien 1901. Verlag Moritz Perles, Wien" S. 37 wieder darauf hingewiesen, dass es wesentlich einfacher, aber auch kostspieliger für den Fabrikanten ist, wenn er das zu Flüssigkeit verdichtete Schwefeldioxyd fertig kaufe, dasselbe vergase und in einen Kalkmilchbottich einströmen lasse.

In seinem Werke „Flüssiges Schwefeldioxyd. 1900. Stuttgart, Verlag von Ferd. Enke", S. 101**) sagt Harpf:

„Wenn eine Zellstofffabrik mit Schwierigkeiten beim Laugenbetrieb zu kämpfen hat, oder wenn die Kochlauge im Kocher durch zu starkes Abgasen zu sehr geschwächt sein sollte, vielleicht auch, um beim sog. „Ueberkochen" eines Kochers den vergipsten Stoff, wenn möglich, noch zu retten, wird das flüssige Schwefeldioxyd als einfachstes und raschestes Aushilfsmittel jedenfalls immer willkommen sein."

Harpf meint damit, dass diese Anwendung des flüssigen Schwefeldioxydes als nur ausnahmsweises Hilfsmittel für den Sulfitstofffabrikanten keineswegs von der Hand zu weisen sei.

Angeführt sei noch, dass mit Tilghman anfangend viele Förderer der Sulfitzellstofffabrikation ein Augenmerk auf die Wiedergewinnung der schwefligen Säure gerichtet haben; wie wichtig dieselbe ist, sagt Harpf in genanntem letzten Werke S. 101: „Nach den Betriebsergebnissen der Cellulosefabrik Moldaumühl bei Kienberg, Böhmen, stammen 37 % des dort in der fertigen Kochlauge wirklich enthaltenen Schwefels aus den Abgasen, 63 % werden durch Verbrennen frischen Schwefels erzeugt".

Herr Dr. Hiller-Schindlerswerk gibt dem Verfasser nach täglichen genauen Bestimmungen der Sulfitlösungen einer kleinen Sulfitzellstofffabrik im Jahre 1897 folgende Aufstellung:

Die Sulfitlaugen enthielten	286706 kg Schwefel
Zur Darstellung derselben waren nur	198094 kg frischer Schwefel

aufgewendet.

Es waren also	88612 kg Schwefel

zurückgewonnen.

Von einer Kochung Zellstoff (ca. 2500 kg tr. Stoff) wurden ungefähr 8 cbm Lösung, im Durchschnitt 36 g SO_2 pr. Liter (durch Titration mit Jod bestimmt) enthaltend, in kochfertigem Zustande zurückgewonnen, und da 24 cbm pro Kochung aufgewendet wurden, so gewann man etwa $^1/_3$ der zum Kochen benutzten Lösung zurück.

Die zugehörige Anlage bestand aus drei Schlangenkühlapparaten, hinter welche ein grösseres Gefäss zur Trennung der Kondensflüssigkeit und der Gase geschaltet war. Erstere lief direkt in das Lösungs-Bassin, letztere wurden in einen Sulfitlösungs-Turm geleitet und wieder absorbiert, also auch wiedergewonnen.

*) Wochenblatt für Papierfabrikation, Jg. 1900, S. 2247.

**) Diese wertvolle Arbeit Harpfs ist als Teil der bekannten Ahren's Sammlung und als Separatwerk erschienen. Zu ersterer deckt sich S. 335 mit S. 101 letzterer.

Digitized by Google

XVI. Tabelle des Prozentgehalts der Lösungen von schwefliger Säure (richtiger Schwefeldioxyd SO_2) bei verschiedenen spezifischen Gewichten

Lfd. Nro.	Spezif. Gewicht.	Grad Bé.	Nach Scott Wagners Jahresbericht 1871 S. 219 Prozent SO_2	Nach Giles & Shearer Journ. Soc. Chem. Ind. 1885 p. 503 Prozent SO_2	Temperatur der Lösung ° C.
1	1,0028		0,5	—	
2	1,0051		—	0,99	
3	1,0056		1,0	—	
4	1,0085	1,007 = 1	1,5	—	
5	1,0102		—	2,05	
6	1,0113		2,0	—	
7	1,0141		2,5	—	
8	1,0148	~ 2	—	2,87	
9	1,0168		3,0	—	
10	1,0194		3,5	—	
11	1,0204		—	4,04	
12	1,0221		4,0	—	
13	1,0248	~ 3	4,5	—	
14	1,0252		—	4,99	
15	1,0275		5,0	—	
16	1,0297		—	5,89	15,5
17	1,0302	~ 4	5,5	—	
18	1,0328		6,0	—	
19	1,0353		6,5	7,01	
20	1,0377		7,0	—	
21	1,0399	~ 5	—	8,08	
22	1,0401		7,5	—	
23	1,0426		8,0	—	
24	1,0438		—	8,68	
25	1,0450		8,5	—	
26	1,0474	= 6	9,0	—	
27	1,0492		—	9,80	
28	1,0497		9,5	—	
29	1,0520		10,0	—	
30	1,0541	= 7	—	10,75	
31	1,0597		—	11,65	12,5
32	1,0668	~ 8 ~ 9	—	13,09	11,0

Schwefeldioxyd (Schweflige Säure). (SO_2).

Schwefeldioxyd ist das Schwefligsäureanhydrid.

Es ist ein Gas, welches 2,234mal schwerer ist als die Luft. (Harpf setzt bei Annahme des spez. Gew. der Luft = 1 das spez Gew. von SO_2 = 2,25, das der CO_2 = 1,53, für spätere Turmberechnungen.)

Schweflige Säure ist also das Hydrat von SO_2 und wird geschrieben H_2SO_3. In den Kochflüssigkeiten und in wässerigen

Tabelle XVII, Gehalt der Sulfitlösungen an SO_2 nach Prof. Dr. A. Harpf 1892.

	°Bé	% Ges. SO_2	% freie SO_2	% geb. SO_2	Auf 100 Teile Gesamt. SO_2 frei SO_2	geb. SO_2
Mitscherlichturm-Lösungen	3½	2.183	1,421	0,762	65	35
	3¾	2 288	1,490	0,798	65	35
	4	2,483	1,572	0,911	63	37
	4¼	2,634	1,668	0,966	63,5	36,5
	4½	2,807	1,734	1,073	62	38
	4¾	2,917	1,787	1,130	61	39
	5	3,135	1,971	1,164	63	37
	5¼	3,264	2,047	1,217	63	37
	5½	3,468	2,092	1,376	60	40
	5¾	3,591	2,122	1,469	59	41
	6	3,784	2,306	1,478	61	39
	6¼	3,959	2 368	1,591	60	40
	6 ½	4,186	2,576	1,610	61,5	38,5
	6¾	4,309	2,666	1,643	62	38
	7	4,543	2,850	1,693	63	37
				Mittel	62,13	37,87
Bottich-Lösungen.	3	1,826	1,128	0,698	62	38
	3¼	1,976	1,200	0,776	61	39
	3½	2,086	1.289	0,797	62	38
	3¾	2,341	1,426	0,915	61	39
	4	2,404	1,457	0,947	60,5	39,5
	4¼	2,630	1,624	1,006	62	38
	4½	2,792	1,755	1,037	63	37
	4¾	2,914	1.823	1,121	62	38
	5	3,064	1,872	1,192	61	39
	5¼	3,193	1,982	1,211	62	38
	5½	3,485	2,138	1,347	61	39
	5¾	3.616	2.144	1 472	59	41
	6	3,816	2,251	1,565	59	41
				Mittel	61,2	38,8

Lösungen kommt nur letzteres vor, sei es als freie Säure, oder in unseren Kochflüssigkeiten als Monosulfit oder Bisulfit, z. B. Calciummonosulfit $CaSO_3$ oder Calciumbisulfit $CaSO_3 + H_2SO_3 = Ca(HSO_3)_2$. Man bestimmt in der Technik immer den Schwefeldioxyd-Gehalt der Lösungen und verwechselt Schwefeldioxyd und schweflige Säure, indem man SO_2 immer schweflige Säure nennt.

Nach Carius enthält:

1 Volumteil einer mit Schwefeldioxyd gesättigten wässerigen Lösung

bei 0°C 68,861 Volumenteile SO_2
„ 10°C 51,383 „ „
„ 15°C 43,564 „ „
bei 20°C 36,203 „ SO_2

Nach Bunsen & Schönfeld ist das spez. Gew. der mit SO_2 gesättigten Lösung

bei 0°C = 1,06091
„ 10°C = 1,05472
„ 20°C = 1,02386

Nach Giles & Shearer ist das spez. Gew. einer mit SO_2 gesättigten Lösung bei 15,5°C Temperatur 1,0541.

Tabelle XVI gibt den Prozentgehalt an SO_2 von wässerigen Lösungen nach ihren spezifischen Gewichten geordnet auf Grund genauer Feststellungen von Scott, sowie Giles & Shearer.

Man lese Teil IIE dieses Werkes, Seite 133/34 und III B und C, Seite 113/27 a.

Digitized by Google

Der Professor Dr. A. Harpf hat in seiner Dissertations-Arbeit 1892 Stuttgart*) in nebenstehender Tabelle XVII, S. 294 aus einigen hundert Analysenresultaten die Mittelwerte von Turm- und Bottichlösungen bekannt gegeben, aus denen hervorgeht, dass mit dem steigenden spezifischen Gewichte ein ziemlich gleichmässiges Ansteigen des Gehaltes an Gesamt-, freier und gebundener SO_2 verbunden ist.

Ein Teil der Tabelle ist mit gütiger Erlaubnis des Verfassers Seite 294 abgedruckt.

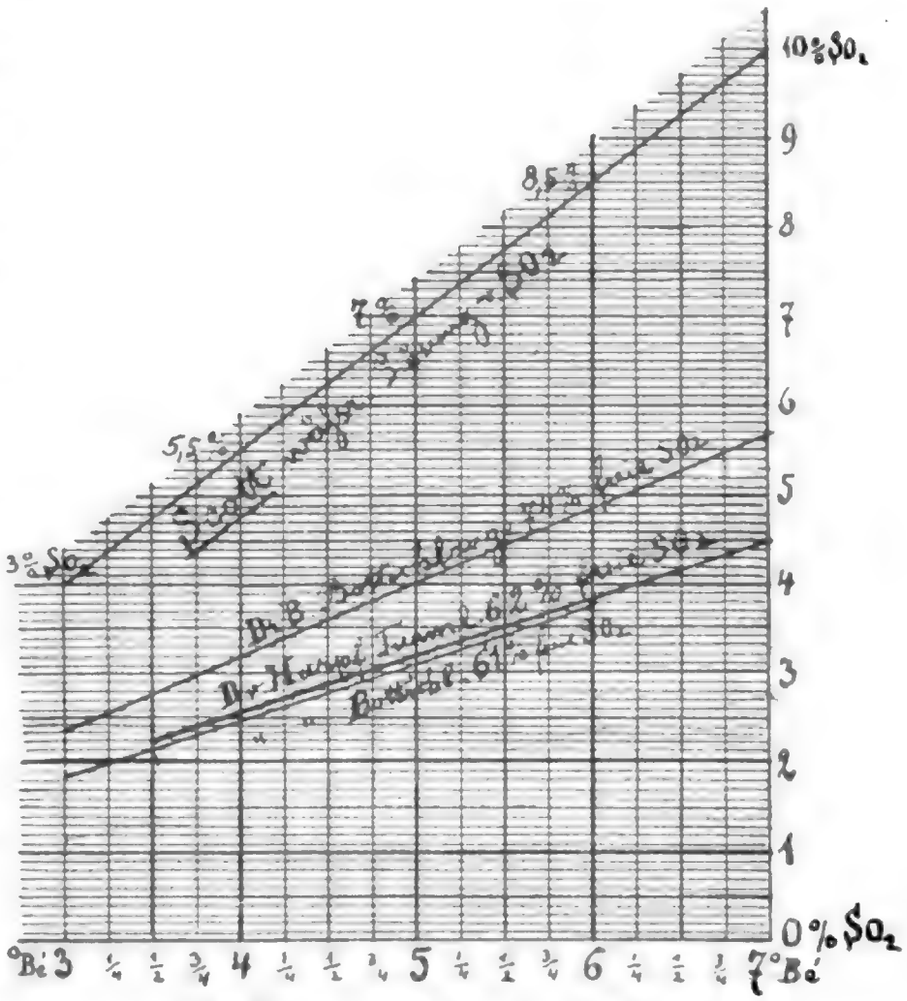


Fig. 125. Einfluss des SO_2- und CaO-Gehaltes auf das spezif. Gew. der Lösungen.

Nach diesen Tabellen erweisen sich die Turmlösungen als an freier SO_2 reicher als die Bottichlaugen, indessen ist das keineswegs als Regel hinzustellen, Verfasser hatte Gelegenheit mit Mitscherlichturmlösungen gut zu kochen, die wesentlich ärmer an freier SO_2 waren, andrerseits kennt er Bottich-Lösungen, die wesentlich reicher an freier SO_2 waren, als von Harpf in dieser Tabelle festgestellt.

Nach einer Reihe Untersuchungen des Dr. B., die dem Verfasser als gerichtlichem Gutachter zur Verfügung standen, lässt sich in einer Bottichbatterie unter bestimmten Voraussetzungen der Prozentsatz freier SO_2 vom Gesamt-SO_2-Gehalte der Bisulfitlösungen 74% bis 75% erreichen.

Trägt man nach Tabellen XVI—XVII in Fig. 125 die Spindelungen nach Bé horizontal und die Gesamt-SO_2-Gehalte nach Skott, Dr. B. und Dr. Harpf vertikal auf, so erkennt man bei Berücksichtigung, dass es sich hier um wässerige SO_2-Lösung und sonst um Calciumbisulfitlösungen handelt, welchen Einfluss der Kalkgehalt der Lösungen auf das spezifische Gewicht derselben hat.

Gesteht man dem Satze Harpfs:*)

»Die eigentliche genaue chemische Zusammensetzung, insbesondere der Gehalt an Kalk und Magnesia, sind für den Betrieb nicht von allzugrosser Bedeutung. Für die Kochung ist im wesentlichen ein gewisser möglichst hoher Gehalt an Gesamt-SO_2 von Wichtigkeit; die grössere oder geringere Menge von freier schwefliger Säure kann dabei, wie ich mich in meiner Praxis zu überzeugen Gelegenheit hatte, erst in Bezug auf die nachherige Weisse des Stoffes von Bedeutung sein.«

*) Druck der Union Deutsche Verlagsanstalt.

*) Inaugural-Dissertation S. 26.

Digitized by Google

bis zu gewissen Grenzen volle Berechtigung zu, so ergibt doch das beigefügte Bild, dass jedes Prozent an freier SO_2 Unterschied bei der Spindelung oder der Bestimmung des spezifischen Gewichtes von grossem Einfluss auf den Gehalt an Gesamt-SO_2 ist und dass, wenn man, wie Mitscherlich es lehrte, die Lösungsstärke nur nach der Spindelung beurteilt, man zu grosser Unsicherheit in der Führung des Kochprozesses kommen muss, oder mit anderen Worten, wenn der Gehalt an freier SO_2 in der Lösung wechselt und die Spindel einen sicheren Schluss auf den Gesamt-SO_2-Gehalt nun einmal nicht zulässt, muss ein verschiedener Ausfall des resultierenden Stoffes selbstverständlich eintreten. Eine sichere Führung des Kochprozesses war demnach erst den Fabrikanten möglich, die auf Grund chemischer Untersuchungen dem Gesamt-SO_2-Gehalt der Lösungen genaue Rechnung trugen.

O. Vogel-Zell berichtete dem Verfasser, dass er der Erste war, der dies 1880/81 erkannt hatte, und schreibt der jedesmaligen genauen Untersuchung seiner Kochlösungen den Vorteil zu, dass er in Zell i. W. nie eine Fehlkochung hatte.

Die Darstellung des Schwefeldioxydes.

Der Schwefel-Verbrennungsofen Taf. 126, Fig. 1—3, Seite 297, stellt eine leicht zu bedienende, zufriedenstellend arbeitende Einrichtung dar, um raffinirten sicilianischen Schwefel I. oder II. Sorte unter Zutritt genügender Luftmengen und Einhaltung nicht zu hoher Temperatur zu verbrennen; es bildet sich dabei das Schwefeldioxyd.

Wie Harpf*) angibt, schmilzt Schwefel nach Brodie bei 114,5° C, entzündet sich nach Dalton bei 260° C und siedet nach Regnault bei 448,4° C. Die Verflüchtigung des Schwefels tritt schon bei viel niederer Temperatur als der letzten ein. Der Schwefelofen sollte daher womöglich gekühlt werden, was durch hohle Seitenwände mittelst Luft und Ersetzung der oberen Gussplatte durch ein Kaltwasserreservoir, in welches kaltes Wasser ein- und warmes Wasser austritt, geschehen könnte. Jedenfalls sollte die Temperatur des Raumes über der inneren Brennpfanne nicht wesentlich über 260° C steigen, um eine Sublimation des Schwefels zu vermeiden.

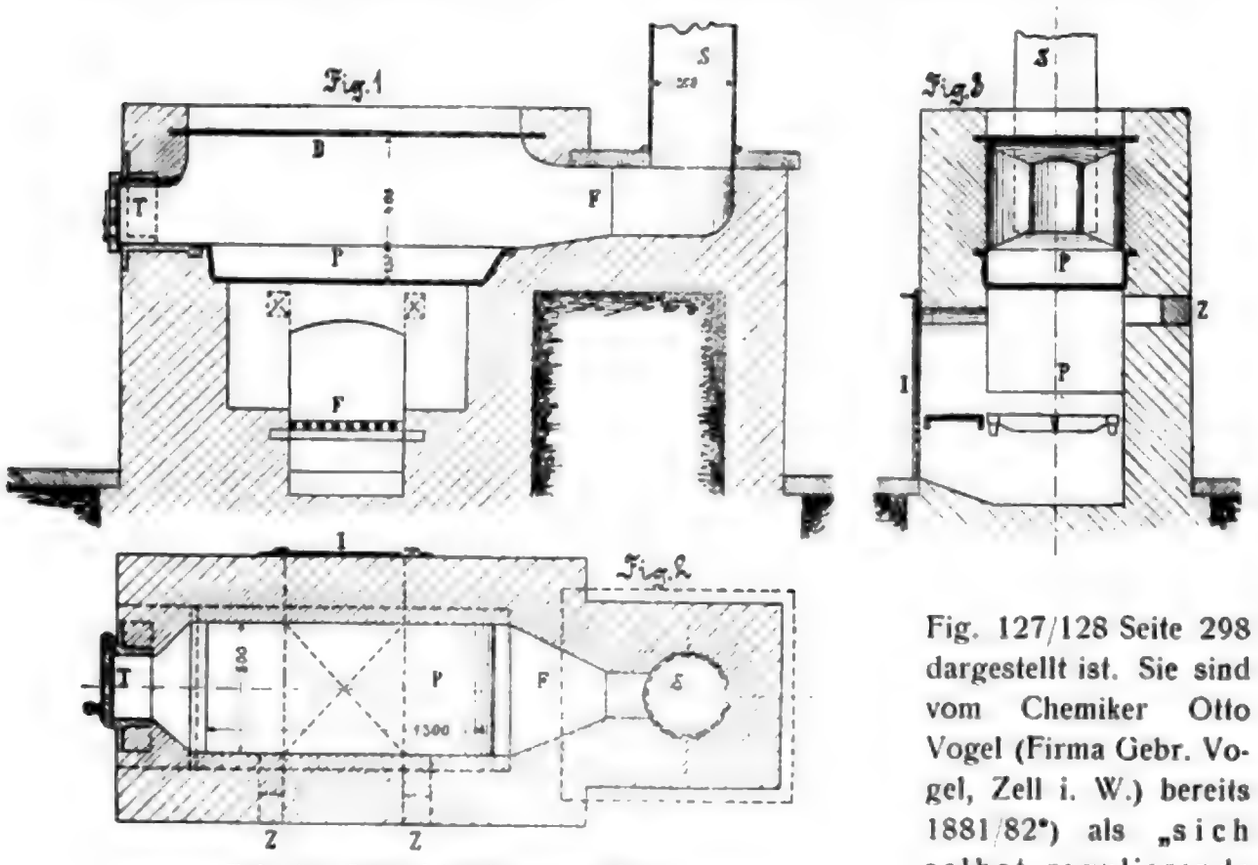
Bekanntlich bilden sich beim Verbrennen von Schwefel neben Schwefeldioxyd (SO_2) geringe Mengen Schwefeltrioxyd (SO_3), die aber selten störend empfunden werden. Die sich bildenden Mengen können auch durch geeignete Kühleinrichtungen für das Gas an das sich bildende Kondensationswasser gebunden mit diesem abgeführt oder von kaltem Waschwasser aufgenommen werden, falls man eine Waschung der Gase vornimmt.

Der Ofen, Taf. 126, dessen Arbeit Verfasser während drei Jahren im Betrieb beobachtete, war ohne besondere Kühleinrichtungen geeignet, 17—23 kg Schwefel zu verbrennen, seine Pfanne P war 1,3 m lang, 0,5 m breit, 0,13 m tief. Das Einfüllen des Schwefels geschah durch die Tür T über die Schürplatte hinweg. Die Luftzuführung war durch Schieberöffnungen in der sonst dicht schliessenden Tür regulierbar, ausserdem befand sich in der Ofentür eine Schauöffnung zur Beobachtung des Verbrennungsvorganges auf der Pfanne. Zum ersten Anheizen (Schmelzen des Schwefels) wurde ein Raum im Fusse des Ofens benutzt, der mit einem Rost für Holzfeuerung, grosser Seitenöffnung und Zuglöchern versehen war. Die sich bildenden Schwefeldioxydgase treten durch einen sich allmählich verengenden Fuchs in das direkt sich anschliessende vertikale Kühlrohr, welches die Fortleitung des Gases übernahm.

Der Ofen und alle Zufuhr wurde nebenher von dem Manne besorgt, dem noch die Ueberwachung des Betriebes und die

*) Dinglers polyt. Journal 1867 Heft 7 u. 8 Porak-Apparat.

Digitized by Google



Taf. 126. Schwefelverbrennungsofen.
Längs-, Quer- und Grundrißschnitte.

Bedienung eines Lösungsbereitungsturmes oblag. Widrige Winde und hohe Lufttemperatur verursachten ein Zurückgehen der Leistung dieses Ofens, doch sind wirkliche Störungen im regelmäßigen Betriebe kaum vorgekommen.

Verfasser verbrauchte Ende der 80er Jahre für eine Kochung (10000 kg tr. ged. Sulfitstoff) 1300 kg Schwefel. Es war also ein etwa 3×24stündiger Betrieb dieses Ofens erforderlich, um die SO_2 für die nötige Lösung einer solchen Kochung herzustellen.

Selbstverständlich wird ein solcher Schwefelverbrennungsofen bei entsprechender Vergrößerung der Dimensionen mehr leisten.

Der besprochene Ofen, Fig. 126, ist übrigens ähnlich dem alten englischen, oben überwölbten Schwefelofen, der von Lunge, Sodaindustrie 1. Auflage, S. 119 1879, beschrieben ist.

Sehr gut in unserer Industrie haben sich eingeführt

die Schwefelbrenner

aus Gußeisen, von denen eine Type der Firma E. Paschke & Co., Freiberg i. S., Fig. 127/128 Seite 298 dargestellt ist. Sie sind vom Chemiker Otto Vogel (Firma Gebr. Vogel, Zell i. W.) bereits 1881/82*) als „sich selbst regulierende Schwefelfüllöfen“ eingeführt und ein Jahr später auch durch Dr. Kellner acceptiert worden.

Dieser Schwefelbrenner ist Fig. 127 als schematischer Längsschnitt und Fig. 128 als Grundriß dargestellt. Der Schwefel wird in das Becken B nach Bedarf eingeschaufelt, schmilzt infolge der durch den unten brennenden Schwefel entwickelten Wärme und fließt durch das stellbare Ventil V nach Bedarf selbsttätig in die Pfanne P. Diese Pfanne hat über die ganze Breite reichend eine dicht auf den Rand der Pfanne gepaßte, durch Schrauben abhebbare Klappe L, durch welche die Luftzufuhr für die Verbrennung aufs beste geregelt werden kann.

Die Schwefeldioxydgase werden, um Sublimation von Schwefel zu vermeiden, durch Wasserkühlkästen W_1 im oberen Teile der Pfanne gekühlt und gehen durch die Oeffnung M in das Ableitungsrohr R. Ueber

*) Verfasser besitzt einen Brief der Firma Gebr. Vogel, worin es wörtlich heißt: „Wir waren es, die hierin durch Einführung unserer heute noch mustergiltigen, sich selbst regulierenden Schwefelfüllöfen gründlich Wandel schafften. Sie stammen aus dem zweiten Jahr unseres Betriebes (1882).“

Digitized by Google

M hängt der Schlußdeckel A. Durch den Kühlkasten W_2 ist für Abkühlung des Ofens und der Gase weitere Sorge getroffen.

Das Becken B hat etwa 700 mm Durchmesser, 400 mm Tiefe, die schrägliegende Pfanne P hat 2,4 m Länge, unten 1,4 m, oben 0,7 m Breite, 0,130 m l. Höhe, das Abzugsrohr hat 300 mm l. Durchm. Fig. 129 gibt noch einen Grundriß eines größeren Schwefelbrenners mit 2 Becken B zur Aufnahme des Schwefels.

Die Maschinenfabrik von E. Paschke & Co., Freiberg i. S., welcher Verfasser die wiedergegebenen Konstruktionsbilder verdankt, baut diese Brenner in 3 Größen, und zwar für Leistungen in 24 Stunden:

bei 1,5 qm Brennfläche
600 kg Schwefelverbrennung,
bei 2,2 qm Brennfläche
900 kg Schwefelverbrennung,
bei 3,66 qm Brennfläche
1500 kg Schwefelverbrennung.

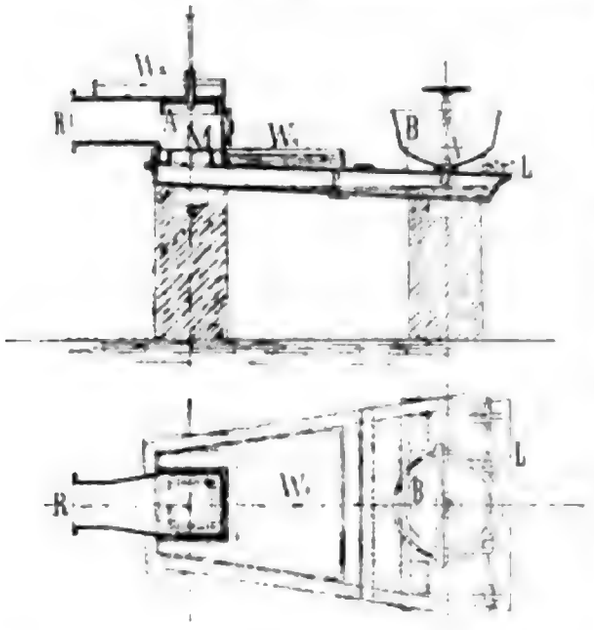


Fig. 127, Längsschnitt, Fig. 128, Grundriß. Kleiner Schwefelbrenner von E. Paschke & Co., Freiberg i. S.

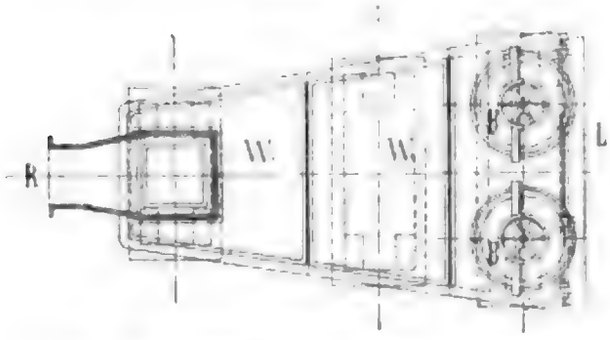


Fig. 129. Großer Schwefelbrenner, Grundriß. E. Paschke & Co., Freiberg i. S.

Soll der Ofen außer Betrieb gesetzt werden, so werden das Ventil V und die Klappe L einfach geschlossen. Sind mehrere Oefen zusammenhängend an einer SO_2-Leitung im Betriebe, so wird bei Abstellen eines Ofens auch noch der Verschlußdeckel oder die Glocke A heruntergelassen.

Der Vorzug dieser Schwefelbrenner gegenüber den zuerst beschriebenen Verbrennungsöfen ist durch die vielfache dauernde Anwendung in unseren Sulfitzellstoffabriken am besten bewiesen. O. Vogel-Zell hat nach eigener Aussage erst nach Einführung seiner sich selbst regulierenden Oefen immer gleich starke und gleich zusammengesetzte Lösungen erreichen und stets gute Sulfitkochungen erzielen können.

Zwei wichtige Faktoren, Luftzuführung und Kühlung, sind bei der Verbrennung von Schwefel zu berücksichtigen und empirisch zu regulieren, um den höchsten und besten Effekt zu erzielen.

Nach G. Martine* ist zu beachten:

1) Zu viel Luft und zu starkes Abkühlen verursacht zu starkes Sinken der Temperatur und teilweises Verlöschen der Flamme.
2) Großer Ueberschuß an Luft und hohe Temperatur gibt gute Verbrennung, aber ein SO_2-armes Gas.
3) Bei zu wenig Luft und starker Abkühlung wird die Verbrennung eine unvollständige. Die Flamme kann dabei sogar erlöschen.
4) Zu wenig Luft und ungenügende Kühlung gibt eine schlechte Verbrennung und starke Sublimation.

Das beste Resultat erhält man, wenn man genügende Luftmengen zuführt und den Ofen so wenig wie möglich kühlt. Martine nennt sich sogar einen Feind des Abkühlens überhaupt, spricht aber für dessen Anwendung soweit, daß eine zu starke Abnützung der Apparate vermieden wird. Es genüge indes, zu verhindern, daß die Oefen rotglühend werden.

* Zeitschrift der Zuckerindustrie in Böhmen 1900 Herles. Prag. S. 286.

Digitized by Google

Waren die vorbeschriebenen Schwefelbrenner für den Betrieb mit natürlicher Luftzuführung bemessen, so hat man andererseits auch Oefen konstruirt und mit Erfolg eingeführt, die mit Druckluft betrieben werden. Einer dieser Oefen ist von Vonhof konstruirt und von der Firma Mariolle-Pinguet et fils in Saint-Quentin zuerst gebaut worden.

Der Hauptkörper des Ofens K hat, wie aus Fig. 130/31 ersichtlich ist, eine sargähnliche Form. Der obere Teil ist nach oben als Wasserbehälter W ausgebildet und mit Abflußrohr versehen. Das in das offene Becken eintretende Wasser wird mittels eines Hahnen von Hand reguliert. Die Luft tritt durch Ventil V in den oberen Teil des Ofens ein, wird von einer Verteilungswand L nach unten hin abgelenkt und bestreicht die ganze brennende Schwefelfläche. Das SO_2-Gas entweicht durch das seitlich auf dem Ofen angebrachte Abzugsrohr S. Die erste Entzündung des Schwefels erfolgt mit einem glühenden Eisenstab, der durch die Oeffnung O in der Ofenwand eingeführt wird. Die Oeffnung wird dann mit einem Stöpsel verschlossen. In der Mitte des Ofens ist die Füllvorrichtung A angebracht, in welche der Schwefel gefüllt wird. In dieser Vorrichtung befindet sich unten eine Drosselklappe C, die von außen durch Drehen an der Welle

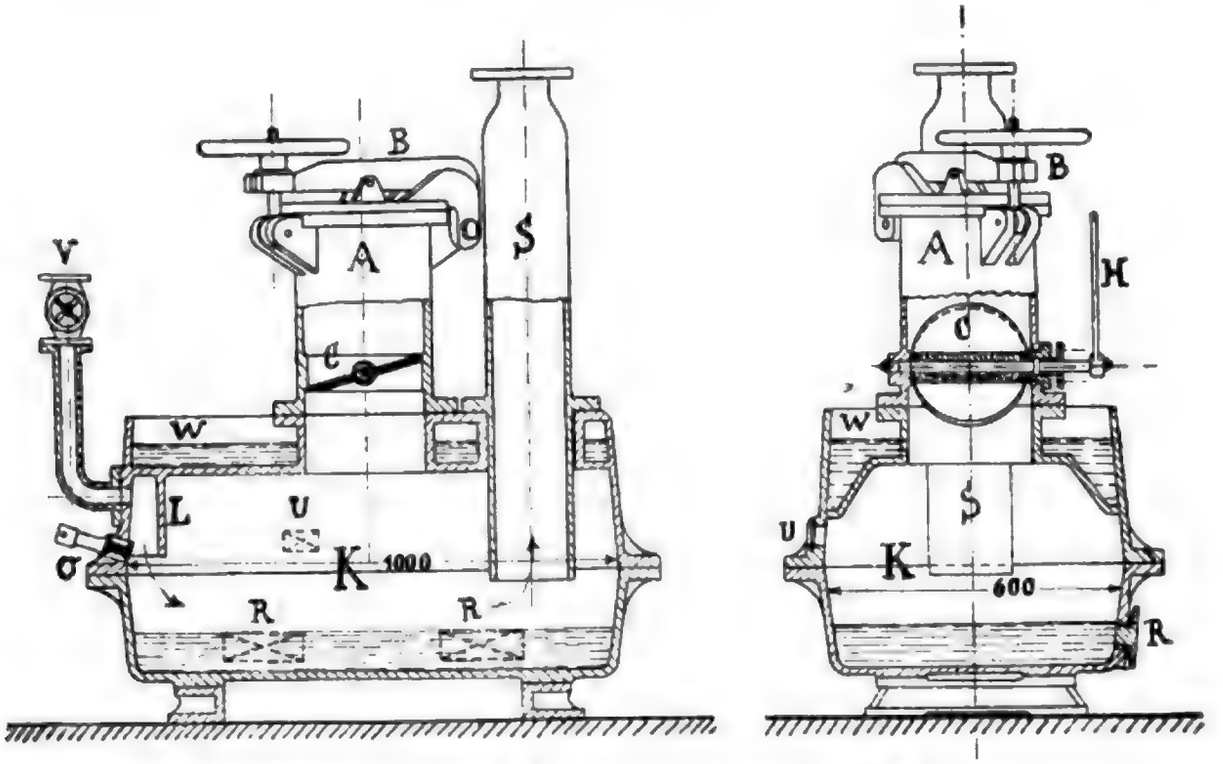


Fig. 130, Längsschnitt. Vonhof-Schwefelbrenner. Fig. 131, Querschnitt.

mit Handgriff H geschlossen oder geöffnet werden kann. Man schließt die Klappe, füllt den Schwefel ein, schließt den oberen Deckel mittels Bügelverschlusses B, dreht die Klappe um 90° und der Schwefel fällt in den Ofen.

Am unteren Teile des Ofens befinden sich verschließbare Reinigungsöffnungen R, um die Rückstände, die sich beim Verbrennen des Schwefels ansammeln, von Zeit zu Zeit entfernen zu können, ferner befindet sich bei V eine Schauöffnung.

Die Firma Sachsenburger Aktien-Maschinenfabrik und Eisengießerei, Sachsenburg-Heldrungen (Kyffhäuser) baut diese Oefen in verbesserter Konstruktion, ferner die für die Oefen erforderlichen Luftpumpen in liegender oder hängender Anordnung, ebenso Gegenstromkühler, die das Gas bis auf eine nur 4—6° höhere Temperatur abkühlen, als sie das Kühlwasser hat.

Ein Vorzug dieser allerdings komplizierteren Einrichtung ist der, daß man unabhängig von Wind und Wetter das SO_2-Gas mit immer gleichbleibendem Druck an die

Digitized by Google

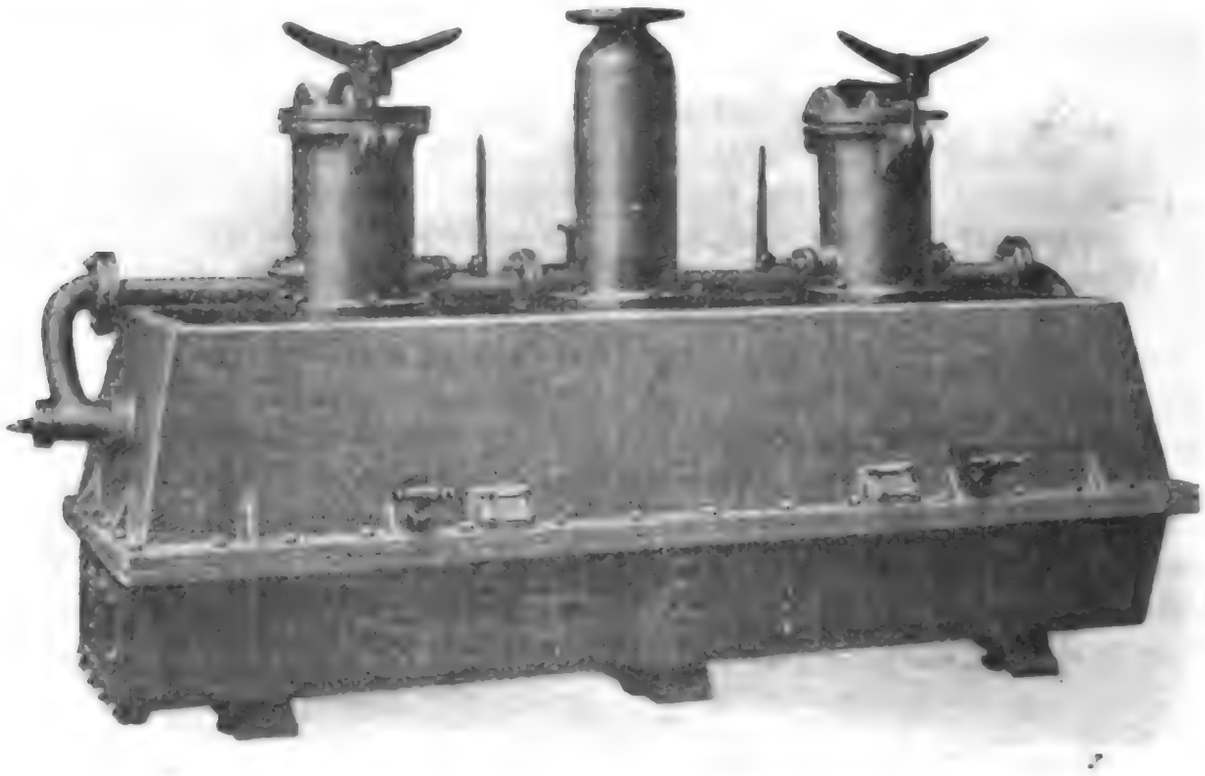


Fig. 132. Schwefelbrenner. Sachsenburger Aktien-Maschinenfabrik und Eisengießerei.

Absorptionsvorrichtungen (Türme, Bottiche) abgeben kann. Fig. 132 gibt ein Gesamtbild dieser Schwefelbrenner.

Nach Angabe genannter Firma liefert sie ihre Schwefelbrenner in drei Größen. Ein Ofen verbrennt in 24 Stunden

Nr. 3. 225 kg Schwefel u. liefert 12,5 cbm Lös.
Nr. 4. 450 „ „ „ „ 25 „ „
Nr. 5. 675 „ „ „ „ 37,5 „ „

Diese Brenner werden besonders bei Anwendung von Bottich-Apparaten benutzt.

Andere Schwefelbrenner.

Es gibt noch eine größere Reihe von Schwefelverbrennungsöfen. Lunge beschreibt 1879 Sodaindustrie 1. Aufl. S. 126 den Ofen Harrison Blair, dessen sich schon 1866 die Gebr. Tilghmann mit Erfolg zur Herstellung ihrer Sulfitlösungen bedienten. In der 2. Auflage von Lunge Soda-Industrie 1893 sind weitere Oefen abgebildet.

In Hofmanns Handbuch der Papierfabrikation S. 1457 heißt es:

„Ekman in Bergvik benutzte nach The Chemistry of Paper-Making von Little einen aus 6 mm starkem Eisenblech gebauten luftdichten Schwefelofen, dessen dünne Wände die Wärme durchließen und rasche Abkühlung bewirkten. In demselben erstreckte sich ein schräg liegender Rost auf zwei Drittel der Ofenlänge, und auf diesem lag lose eine 9 Zoll hohe Schicht Ziegelsteine, die bewirken sollte, daß der darauf ausgebreitete Schwefel vollkommen verbrannte und daß sich wenig Schwefelsäure bildete."

Schwefelbrenner resp. Schwefelöfen sind auch konstruirt und eingeführt worden von P. Suckow & Co., Breslau, Gebr. Körting in Körtingsdorf b. Hannover (mit Injektor), Dr. A. Frank-Charlottenburg, H. Füllner-Warmbrunn und anderen.

Vorbereitung des Schwefelkieses oder der Pyrite.

Die verwendeten Pyrite werden als von der Gangart bereits befreites Erz gekauft.

Eine Zerkleinerung der größeren Stücke ist erforderlich, um ein Produkt in annähernd gleichen Stücken zu erhalten. In der Zellstoffabrikation geschieht die Zerkleinerung häufig durch Handarbeit, besser aber mittelst Steinbrechern, sofern die Gruben das Erz nicht schon zerkleinert in beliebiger Stärke, resp. Korngröße liefern.

Nur in sehr großen Fabriken, z. B. in Waldhof, sah Verfasser Maschineneinrich-

Digitized by Google

tungen* zum Brechen der groben Stücke und mechanische Siebereien in Betrieb.

Für unsere Zwecke dürfte ein Kies in Stücken von 6—2 cm Durchmesser, die durch ein Sieb von entsprechender Maschenweite gehen, am geeignetsten sein.

Man erhält 3 Sorten, nämlich Stücke, Gries und Feinkies, und zwar ergibt sich bei Maschinenarbeit von letzteren mehr, weshalb in kleineren Betrieben, die keine Einrichtungen für Verwertung des Grieses und Feinkieses haben, die Handarbeit vorzuziehen ist.**

Lunge hält Kies, von dem die gröbsten Stücke durch ein Sieb von $7^1/_2$ cm Maschenweite und die feinsten auf einem Siebe von 12 mm Maschenweite liegen bleiben, zum Verarbeiten im Kiesofen für gut geeignet.

Wenn der durch das feinere Sieb gegangene feine Kies nicht mehr als $7^1/_2$ pCt. beträgt, so kann man nach Lunge ohne besondere Oefen dieses Feinere verwerten. Er sagt:***

Wenn die gesamte Charge z. B. 350 kg beträgt, so läßt man 325 kg Grobes und 25 kg Feines an den Ofen schaffen (mehr führt leicht zu fehlerhaftem Gange des Ofens). Zuerst wird das Grobe wie gewöhnlich chargirt und dann erst das Feine, indem der Arbeiter es mit der Schaufel den Seiten und der Rückenwand des Ofens entlang wirft.

Fällt mehr als $7^1/_2$ pCt. Gries und Feines, so kann man demselben 10—25 pCt. Ton beimischen, einen Mörtel daraus machen und Brocken, Ballen oder „Klütten" daraus formen, die auf einem Dampfkessel oder auf den Pyritöfen getrocknet mit dem Stückkies chargirt werden können. Jedoch darf man nicht mehr als $^1/_6$ Klütten zu $^5/_6$ Stückkies nehmen.

Kiesöfen.

Zur Schwefelsäurefabrikation wurde bis etwa 1840 ausschließlich sicilianischer Schwefel verbrannt. Die Ausbeutung der sicil. Schwefellager und der Schwefelverkauf war damals in den Händen einer Marseiller Gesellschaft, die den Schwefelpreis diktierte und so hoch hielt, daß man sich ernstlich bemühte, den Schwefelgehalt der Pyrite oder Schwefelkiese auszunutzen.

Schon 1835 war es Perret et Fils in Lyon gelungen, Schwefelkiese in Schachtöfen derart abzurösten, daß die gewonnene schweflige Säure zur Schwefelsäurefabrikation dienen konnte.

Man versuchte dann auch Herdöfen für diesen Zweck. Um 1860 hatte sich in England bereits eine Mittelform (aus Schacht- und Herdofen) der Pyritöfen herausgebildet, die sich mehr und mehr einbürgerte und allgemein angenommen wurde.

Verschiedene Zeichnungen und Beschreibungen ältester Oefen befinden sich in Muspratts Encyclopädie 1860 und anderen älteren Werken, dann sind die in den 60er und 70er Jahren in England und anderwärts in Betrieben bewährten Oefen in Lunges Handbuch der Soda-Industrie 1879 S. 150 etc. umständlich beschrieben und abgebildet.

Mitscherlich wendete zur Herstellung von SO_2-Gas einen den bekannten und oben beschriebenen gemauerten alten Schwefelverbrennungsöfen ähnlichen an, besonders empfahl er auch die ebenfalls bekannten Kiesröstöfen. So gut wie übereinstimmend mit dem von Lunge 1879 (S. 151 genannten

* Maschinen zum Brechen der Kiese sind nach Lunge die besten System Blake der Maschinenfabrik von Marsden in Leeds. Zwischen keilförmig stehenden geriffelten Stahlbacken, von welchen die eine vertikal und die andere schief dazu angeordnet ist und hin und herbewegt wird, passieren die Stücke und werden zerdrückt. Eine solche Brechmaschine soll etwa 6 PS Kraft erfordern und von harten Kiesen 25 t in 3 cm große Stücke, 50 t von weicheren Kiesen in 6 cm große Stücke brechen.

** Prof. Dr. Harpf zieht das Maschinenbrechen vor; dieses liefert nach seiner Ansicht gleichmäßigen Kies. Das Schlegeln mit der Hand gibt ungleiche, oft zu große Stücke, welche sich schlecht abrösten lassen.

*** Handbuch der Sodafabrikation 1879, S. 164.

Digitized by Google

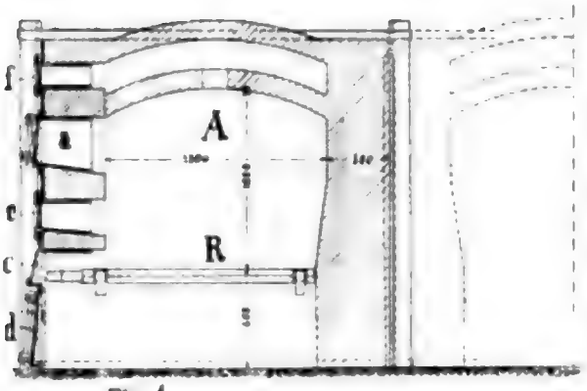


Fig. 1.

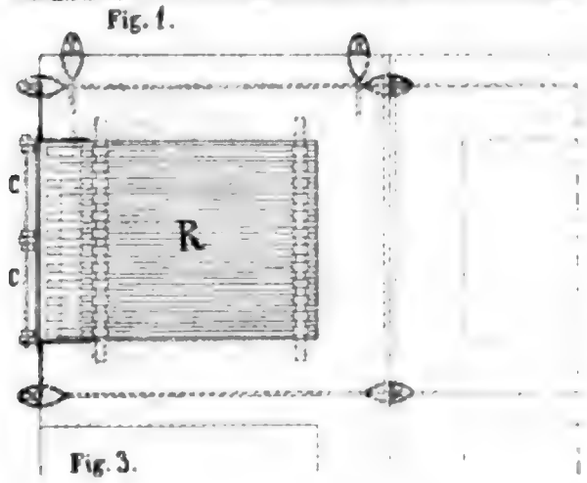


Fig. 3.

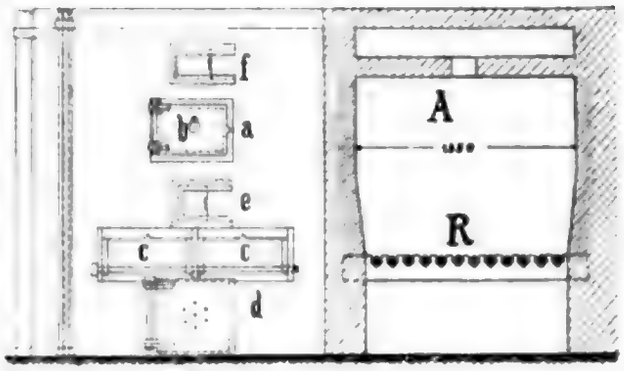


Fig. 2.

Taf. 133. Englischer Kiesofen 1875.

Werkes) veröffentlichten Kiesofen ist der nachfolgend beschriebene und Taf. 133, Fig. 1 in Längs-, Fig. 2 in Quer-, Fig. 3 in Grundriß-Schnitt dargestellte.

Beschreibung des Kiesofens nach Lunge.

Der Ofen umschließt einen Raum A von 1300 mm Tiefe, 1350 mm Breite in seinem oberen weiteren Teile, unten am Rost mißt er 1200×1200 mm, die lichte Höhe beträgt 1000 bis 1050 mm. Der Rost ist durch drehbare Vierkantstäbe aus Schmiedeisen gebildet.

a ist die Arbeitsöffnung mit Tür, letztere trägt eine Schiebeklappe b zum Beobachten des Ofeninnern. Die Tür geht in Angeln und liegt, wie aus Fig. 1 zu ersehen, gegen einen schiefen, sauber bearbeiteten und geschliffenen Anschlag, der luftdichten Abschluß bietet. Ebenso sind die Türen cc und d für die Bedienung der Roststäbe und für den Aschenfall verschlossen; eine Arbeitsöffnung e und die Oeffnung f für den oberen Zugkanal, die selten gebraucht werden, sind einfacher, nämlich schieberförmig gebaut.

Dieser Ofen ist für Stückkiesverarbeitung geeignet. Die wallnuß- bis eigroßen Kiesstücke liegen auf dem horizontalen Planrost R mit vierkantigen drehbaren Roststäben. In der Hauptsache bestehen die Kiese aus Doppelschwefeleisen FeS_2. Man vergl. S. 113 etc.

Der Betrieb der Oefen wird folgendermaßen gehandhabt:

Für Anheizen eines Herdes werden die Roststäbe mit Kiesabbränden 8 cm hoch bedeckt, darauf kommen Holz und Stückkohle. Der Gasabzugschieber im Fuchs wird geschlossen, die Arbeitstür a geöffnet und das Brennmaterial entzündet und 18—24 Stunden gefeuert, bis die Wände des Ofens rotglühend sind; nach Herausziehen der Brennmaterialreste wird sodann der Rost mit den Pyriten 0,4—0,7 m hoch beschickt. Die Arbeitstür a wird geschlossen und der Schieber für Abzug der Gase geöffnet, der Röstprozeß beginnt und geht von selbst weiter, indem die durch Verbrennung des Schwefels erzeugte Wärme für die Inganghaltung des Röstprozesses genügt.

Die Höhe der Pyritschicht muß von der Güte der Erze abhängig gemacht werden. Kupferhaltige schwefelreiche Pyrite werden weniger hoch als geringere aufgeschüttet. Für gutes Abrösten ist es nötig, die Kiese täglich mehrmals mittels starker Brechstangen von den

Digitized by Google

Arbeitsöffnungen a und e aus aufzulockern und in Höhe auszugleichen. Die Abbrände werden durch Drehen der Roststäbe beseitigt, was auch gleichmäßig zu geschehen hat. Die Luftzufuhr spielt bei der Abröstung eine wichtige Rolle, sie muß für unsere Zwecke so geregelt werden, daß sowohl eine Sublimation des Schwefels als auch eine weitere Oxydation zu Schwefelsäure möglichst verhindert wird. Bei Anwendung von zu wenig Luft sublimiert Schwefel und setzt sich in den anschließenden Zugkanälen, den anschließenden Staubkammern und den Gasleitungsrohren ab. Auch die Bildung der den Zug störenden und die Abröstung verhindernden Schlakken oder Sauen, welche aus kompakten Massen von leicht schmelzbarem einfach Schwefeleisen Fe S bestehen, ist auf zu geringe Luftzuführung zurückzuführen. Zu hohe Schichten können die Luftzufuhr erschweren, die durch einen Schieber im Gasabzugsrohr, sowie durch verschließbare Löcher in den Arbeits- und Aschenfalltüren geregelt wird.

Die Temperatur muß im oberen Teile des Ofens hoch, in der Nähe der Roste niedrig sein.

Die Kiesabbrände sollten nicht mehr als 3—4 pCt. des Schwefelgehaltes der Kiese enthalten. Dieser Prozentgehalt steigt allerdings in der Praxis auf 6 und mehr Prozent, weshalb eine regelmäßige Kontrolle durch chemische Analyse der Abbrände zu empfehlen ist.

Die Abbrände haben wegen des (Fe_2O_3) Eisenoxydgehaltes die eigentümliche rotbraune Farbe, sollen leicht zerbröcklig und frei von Schlacken sein. Sie werden durch Drehen der Roststäbe in den Aschenfall befördert und darauf die Oefen neu mit Kies beschickt. Die Abbrände müssen vorgekrückt und aus dem Ofenhaus abgefahren werden.

Nach Hasenclever*) läßt man in neueren Anlagen Englands die Abbrände direkt in eiserne Wagen (auf Schienen laufend) fallen, um sie schnell und ohne viel Handarbeit aus dem Ofenhaus durch einen unterirdischen Kanal zu entfernen. Dieser Kanal dient gleichzeitig als Abzug der bei Neubeschickung der Oefen entstehenden ersten Gase, indem er durch 2 Schieber verschließbar ist. Sind die Abbrandwagen aus dem Kanal gefahren, so wird der Schieber nach der Außenseite, wo die Wagen eben entfernt waren, geschlossen, und der zweite Schieber am anderen Ende des Kanales setzt letzteren bei seinem Oeffnen mit einem Zugschornstein in Verbindung. Die Staubkammer wird inzwischen von dem

*) Chem. Ind. 1895. S. 493.

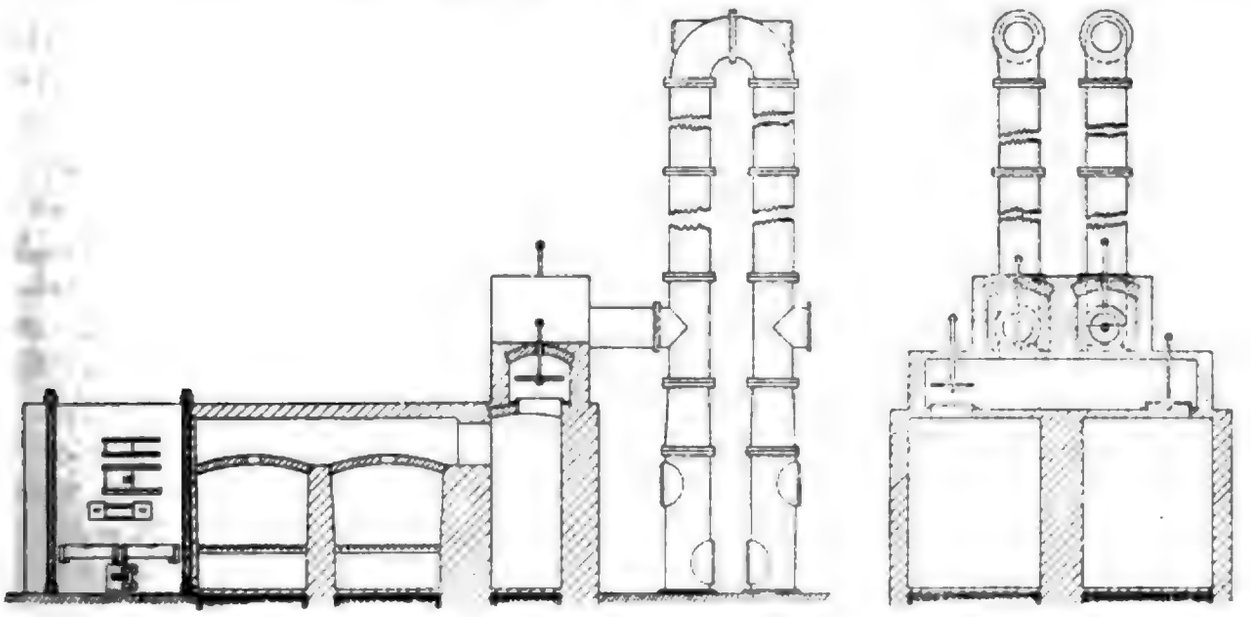
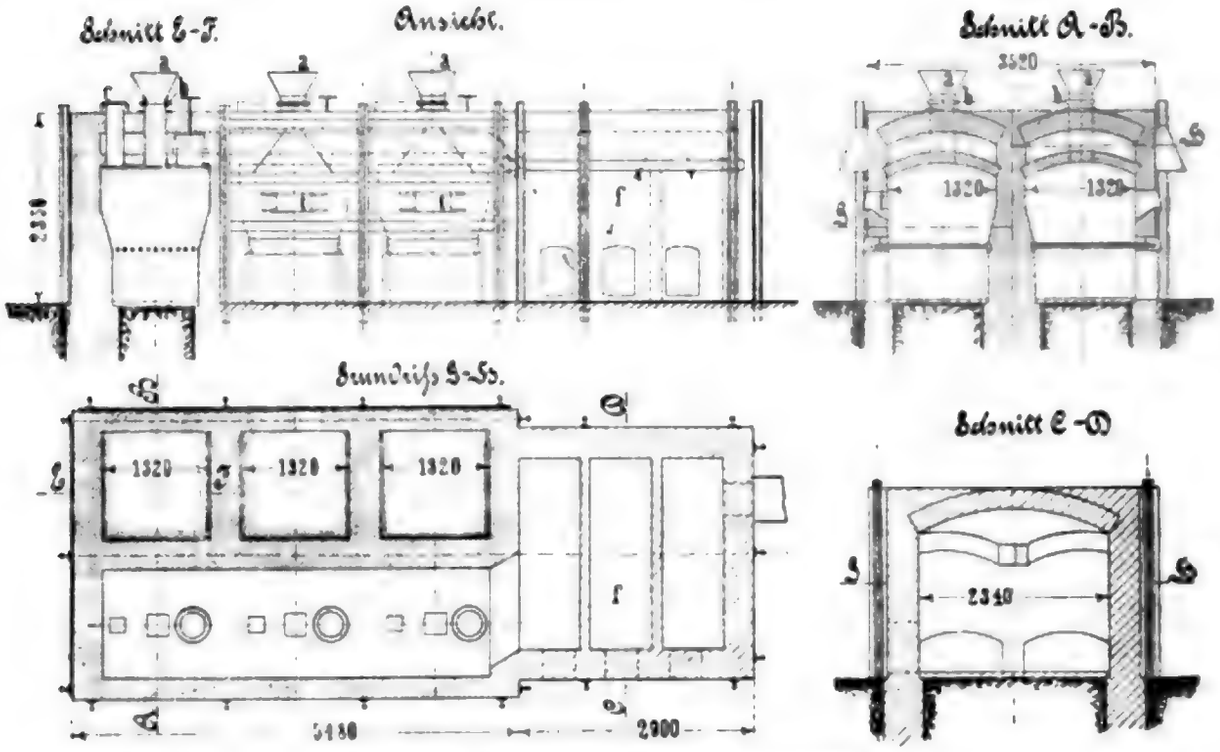


Fig. 134. Längsschnitt. Amerik. Kiesofenanlage. Fig. 135. Querschnitt.

Digitized by Google



Taf. 136. E. Paschke & Co. Kiesbrenner.

neu zu beschickenden Ofen mittels Schieber oder Glocke abgeschlossen. Bei der Beschickung saugt der Schornstein Luft durch die Arbeitsöffnungen, durch die Kiesschicht und den unteren Kanal an; es geht das erste Gas durch den Schornstein verloren, aber gleich nach der Beschickung wird der Schieber im unterirdischen Zugkanal geschlossen und der Schieber nach der Staubkammer geöffnet, die Gaserzeugung findet erneut ihren gewünschten Fortgang. Die Arbeiter sowohl als auch die Nachbarschaft der Oefen werden auf diese Weise nicht von der schwefligen Säure belästigt.

Der besprochene englische Kiesröstofen hat auch in Amerika Eingang gefunden, um Sulfitlösungen für Zellstoff herzustellen. Fig. 134 und 135 S. 303 geben Bilder von Röstöfen mit Staubkammern und Kühlrohren, wie sie 1898 im Paper-Trade-Journal dargestellt sind.

Der Firma E. Paschke & Co., Freiberg, verdankt Verfasser die Mitteilung (vom 3. Mai 1903) und Darstellung, Tafel 136, eines sechsherdigen Kiesbrenners mit Flugstaubkammern.

Es können auf jedem Herd in 24 Stunden 400—500 kg Schwefelkiese abgeröstet werden. In der Regel verwendet man Stückkiese von 50—60 mm Dicke, die 45 bis 50 pCt. Schwefelgehalt haben. Die Rückstände enthalten aber immer noch 4—5 pCt. Schwefel und werden an Hochofenhütten verkauft; wenn sie noch Kupfer enthalten, wie z. B. die Rio-Tinto-Kiese, dann werden diese auch auf Kupfer verarbeitet.

Der Ofen ist so eingerichtet, daß jeder der 6 Herde einzeln aus- oder eingeschaltet werden kann, die Beschickung geschieht durch die Fülltrichter a a a, welche abdichtende Schieber b haben.

Bei der Inbetriebsetzung werden die Herde zunächst mit Holz gefüllt und bis zur Rotglut geheizt. Die Heizgase läßt man durch die Fehlessen c, auf die Blechecken gesteckt werden, entweichen; nach deren Entfernung wird die Fehlesse durch eine Kapsel verschlossen. Die Abstellglocken werden nunmehr geöffnet, nachdem jeder Ofen mit 200—250 kg Kiesen beschickt worden ist, und die Röstung beginnt. Beim Betriebe ist die Masse mehrmals aufzubrechen und zu lockern, was vermittelst starker Eisen durch die Türen t erfolgt; nach 6 Stunden

Digitized by Google

erfolgt die Entleerung durch den Rost, welcher aus □ Stäben gebildet ist, und welche zu diesem Zweck so lange gedreht werden, bis die abgerösteten Kiese heruntergefallen sind, hierauf findet eine neue Beschickung statt. Die Schwefligsäure durchströmt den Raum, welcher sich über dem Herdgewölbe befindet und geht nach der Flugstaubkammer f, um dann in den Absorptionstürmen Verwendung zu finden.

Zum Abrösten von Feinkiesen, welches m. W. in Deutschland nur in einigen sehr grossen Sulfitstofffabriken zur Aufarbeitung der Abfälle der bezogenen Stückkiese durchgeführt wird, hat zuerst Malétra Etagenöfen*) konstruirt, welche insofern unpraktisch waren, als sie nur von einer Seite bedient wurden.

Fig. 137 gibt den Querschnitt eines von Schaffner in Aussig verbesserten Malétraofens, bei dem die Bedienung von beiden Seiten aus erfolgt.

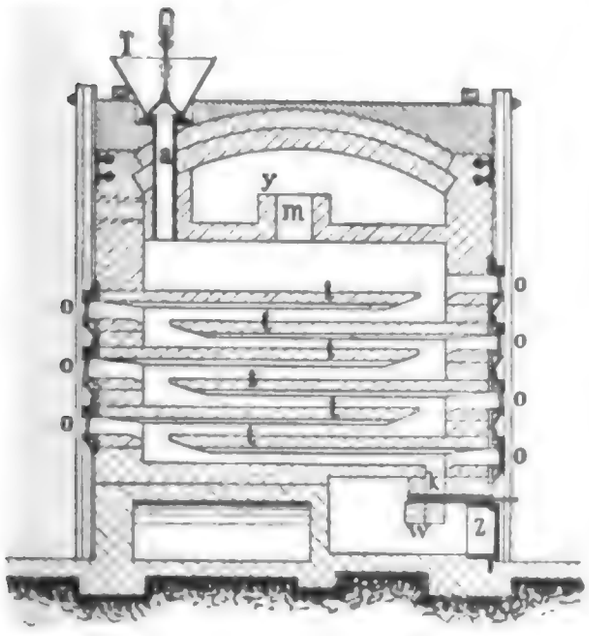


Fig. 137. Malétra-Schaffner Etagenofen.

Gewöhnlich befinden sich mehrere solcher Oefen nebeneinander. Seitlich neben dem letzten Ofen schliessen sich dann eine grössere Staubkammer und die Kühlrohre an.

*)Ausführliches über damit erzielte Betriebsergebnisse von Prof. Dr. A. Harpf s. Zentralblatt f. d. österr.-ung. Papier-Industrie 1895, Nr 15, 16 und 17, sowie Dingler's polyt. Journal 1896, Heft 1 und 2.

In diesem Ofen sind 7 Schamotteplatten angeordnet, welche an den Seiten verstärkt sind, und deren Flächen von je einer eigenen Tür o bedient werden. Dieser Ofen ist also von zwei Seiten zugänglich. Die Arbeitsöffnungen sind durch Schieber zu öffnen und zu schliessen. Der Feinkies wird oben in den Trichter T mechanisch und stetig zugeführt, durch Heben einer Glocke am Boden des Trichters fällt periodisch Kiesstaub durch das Füllrohr a auf die obere Platte, wird durch Handarbeit auf dieser verbreitet und von Zeit zu Zeit auf die zweite Platte gekrückt, so passiert der Kies allmählich sämtliche Etagen des Ofens, wobei er abbrennt. Die SO_2 entweicht mit der überschüssigen Luft durch das Gewölbeloch m, geht in den oberen Staubkanal y und weiter durch die grossen Staubkammern nach den Kühlrohren. Der Abbrand wird in den Raum k gezogen, von Zeit zu Zeit durch Ziehen eines Schiebers unterhalb k nach (w) unten abgelassen und durch die Tür z entfernt.

Das Anheizen des Ofens geschieht in der Weise, dass derselbe durch eine besondere Feuerung zur Weissglut erhitzt wird, dann beschickt man alle Flächen mit einer dünnen Schicht Feinkies, der sich sofort entzündet. Die SO_2-Gase werden regelrecht abgeführt und die weitere Beschickung des Ofens geschieht, wie oben gesagt, durch den Fülltrichter T.

Die Luft wird im allgemeinen von der untersten Arbeitsöffnung zugeführt, man darf nicht zu viel Luft verwenden; die Arbeitsöffnungen dürfen nicht länger als unbedingt nötig offen stehen. Die Abbrände können bis auf 1 % Schwefelgehalt abgeröstet werden, durchschnittlich enthalten sie 1,5 % Schwefel.

Ein mechanisch betriebener Ofen für Verarbeitung von Schwefelkies-Gries und Staub ist von Mac Dougall erfunden und ausprobiert.

Dieser Mac Dougall Ofen ist bereits 1876 von Lunge in Wagner's Jahresberichten S. 315 und später in Lunge's Handbuch der Sodaindustrie 1. Aufl. S. 199 etc. ausführlich beschrieben.

Digitized by Google

In der 2. Aufl. des letzteren Werkes S. 239 sagt Lunge, dass man mit dem Mac Dougall Ofen das Einströmen von falscher Luft, wie dies beim Ofen von Malétra unvermeidlich ist, in äusserst geistreicher Weise vermieden habe, dass man aber wegen anderer Schattenseiten diese theoretisch besten Feinkies-Oefen habe aufgeben müssen. Lunge hält es aber für möglich, dass die gefundenen Uebelstände durch Neuerfindungen noch zu beseitigen seien. Lunge beschreibt den älteren Ofen als einen aus gusseisernen Ringen zusammengeschraubten Zylinder von 1,85 m Durchm. und 3,5 m Höhe. Es werden durch eingespannte Gewölbe im Innern des aufrecht stehenden Zylinders 7 Kammern gebildet.

Die Gewölbe sind in der Mitte durchbrochen und lassen Platz für eine stehende Welle, an der starke gusseiserne Rechen befestigt sind. Die Welle ist im oberen Gewölbe und in der Bodenplatte mit einer Sandstopfbüchse abgedichtet. Die Welle wird durch ein Rädergetriebe von oben gedreht. Das Erzklein (grösste Stücke gehen durch Siebmaschen von 25 mm Weite) wird oben aufgegeben und durch die schiefgestellten Rechenzähne von der Mitte nach der Peripherie geschoben, es fällt durch entsprechende Oeffnungen in die nächste Etage, in dieser arbeiten die Rechenzähne das Erz nach der Mitte und so wechselseitig weiter passiert das Erzklein durch den ganzen Ofen. Die obere Kammer des in Glut befindlichen Ofens ist am heissesten, in die unterste Kammer wird mittelst einer Luftpumpe Luft eingeblasen, und die Erze werden, bis sie unten ankommen, sehr vollständig abgeröstet. Das Gasgemisch entweicht aus der obersten Ofenetage in die Staubkammern, Kühlungen etc.

Der Ofen erlaubt mit 6 Arbeitsetagen 3500 kg, mit 8 Arbeitsetagen 5000 kg Erzklein in 24 Stunden abzurösten. Der Kohlenverbrauch für Betrieb der Maschinerie beträgt pro Woche nach Lunge 4000 kg. Der Lohn pro Woche 85 M.

Beim ersten Anzünden wird der Ofen allmählich mit Erzklein gefüllt, die untere Etage durch das Mauerloch hindurch so lange mit einem temporär herangeschobenen Feuer geheizt, bis das Erz auf dem Boden sich entzündet, dann setzt man die Maschinerie in Gang und mässigt die Speisung so lange, bis das Erz richtig geröstet unten ankommt.

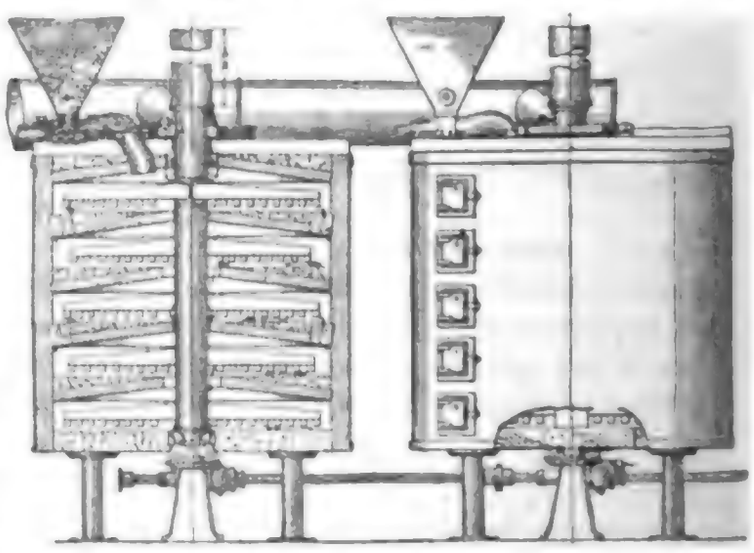
Es gelingt, Abbrände mit nur 1% Schwefel zu erhalten. Bei forcirtem Betriebe sind höchstens 3—4 % Schwefel im Abbrand. Man ist mit dem Apparat von der Geschicklichkeit der Pyritbrenner ganz unabhängig, was sehr hoch anzuschlagen ist. Die innere Armatur kann auch leicht durch die im Mantel befindlichen Mannlöcher ersetzt werden, sobald sie defekt wird.

Ein Uebelstand, der zur zeitweisen Aufgabe des Ofens bei der Schwefelsäureherstellung zwang, war die grosse Menge des sich bildenden Flugstaubes.

Die Beseitigung der dem Mac Dougall-Ofen anhaftenden Uebelstände scheint nach den Verbesserungen desselben durch den Amerikaner Herreshoff überwunden zu sein.

Nach Mitteilung des Ingenieur L. J. Dorenfeldt, Kristiania, der den Vertrieb dieser verbesserten

Herreshoff-Kiesstaub-Röstöfen



Figur 138. Herreshoff-Ofen.

Digitized by Google

für Europa in der Hand hat, sollen bereits 500 Herreshoff-Oefen im Betriebe sein.

27 dieser Oefen arbeiten in europäischen Sulfitzellstofffabriken, davon sind mehrere schon über ein Jahr mit Erfolg im Betriebe. Verfasser entnimmt in- und ausländischen Veröffentlichungen über den Ofen folgendes:

Der Herreshoff-Ofen ist Figur 138 links im Schnitt, rechts in Ansicht dargestellt. Von einem runden Eisenzylinder von 3350mm Durchm., 3350 mm Höhe sind fünf Röst-Kammern von Schamotte-Wänden und -Gewölben gebildet eingeschlossen; durch die Kammern hindurch geht eine Hohlwelle, welche für jede Kammer zwei diametrale mit schraubig gestellten Rechenzinken versehene Rührarme trägt. Jeder nur 45 kg wiegende Rührarm ist mit einem Haken in eine entsprechende Tasche der Welle eingehängt und wird durch sein Eigengewicht festgehalten. Zur Auswechselung eines solchen Armes genügt 1 Minute Zeit. Infolge der Luftzirkulation durch die Hohlwelle, welche noch durch eine Blechesse verstärkt wird, findet eine Kühlung nicht nur der Welle, sondern auch der Anhefte-haken der Rührarme statt. Nach der Erfahrung müssen pro Jahr 5—6 Rührarme im Wert von etwa 100 M. ausgewechselt werden.

Wegen der langsamen Tourenzahl leiden die Antriebsräder sehr wenig und an Triebkraft braucht man nur $^1/_4$—$^1/_2$ PS.

Das Erz wird dem Ofen automatisch oben zugeführt, die Zinken der Rührarme befördern das Erz von der Mitte nach der Peripherie, es fällt auf den Boden der nächsten Etage, von hier fördern es die Rührarme nach der Mitte und so fort, bis es am Boden der untersten Etage angelangt, vollständig auf $^1/_2$ %—4 % Schwefel abgeröstet, die Auslassöffnungen erreicht.

Die Verbrennungsluft tritt von unten ohne Druck ein und unterhält die Wärme und die Abröstung. Die SO_2-Gase treten oben durch einen Stutzen neben der Hohlwelle und werden durch einen Rohrzweig in das Gasabzugs-Hauptrohr geleitet.

Da man bei der Arbeit an den Oefen die Ofentüren nur zur seltenen Auswechselung eines Rührarmes, oder zur momentanen Kontrolle der Arbeit zu öffnen braucht, so kann man den Zutritt des Sauerstoffes nach Belieben regulieren, einen stetigen Strom SO_2-reichen Sauerstoff-armen Gases (14—16 % SO_2) erzielen. Nach Dr. Drewsen*) erreichte man 16 % SO_2 Gehalt bei Bildung von FeO in den Schlacken.

Die Bildung von Flugstaub ist jedenfalls sehr verringert, da man das gewaltsame Einblasen von Luft vermeidet und dabei der Staub einer Kammer von der anderen zurückgehalten wird. Der aus der oberen Kammer etwa mitgerissene Staub wird von Dr. Drewsen in einer Anlage der International Paper Co. in Palmer N.-Y. mit einem einfachen Wascher (Scrubber) vollständig zurückgehalten, so dass mit Hilfe des gewonnenen Gases eine wasserhelle Kochflüssigkeit entsteht. Das im Wascher verwendete Wasser nimmt freilich etwas SO_2 auf und wird heiss, aber es wird durch einen gewöhnlichen Schlangenkühler auf Flusswassertemperatur gekühlt und wieder verwendet, so dass kein Gas verloren geht.

Eine Sublimation von Schwefel bei Benutzung des Ofens soll ausgeschlossen sein, ein Mann kann eine Reihe Oefen und die Gasreinigung überwachen und dabei noch Nebenarbeiten verrichten.

Das Arbeitsquantum eines Herreshoff-Ofens beträgt 3200 kg 44 % Erz in 24 Stunden, was 1400 kg Schwefelverarbeitung entspricht.

Dr. Drewsen beantwortet in Paper Mill N.-Y. 1900 die Frage, ob in Sulfitstofffabriken Schwefel oder Schwefelkies für Kochlösungsherstellung zu verwenden sei, dahin**, dass bei Anwendung des Herreshoff-Ofens und Drewsen-Gasreinigers Schwefelkies den Vorzug verdient, wenn der ausnützbare Teil des Schwefels im Schwefel-

*) Wbl. f. Papierf. Jg. 1900 Nr. 33 S. 3135.
**) Ebenda Jg. 1900 Seite 3133/36.

Digitized by Google

kies sich gleich teuer oder billiger als reiner Schwefel stellt. (Dr. Drewsen scheint die Kiespulverisierung, die Abnützung der Herreshoff'schen Oefen, Ersatz der Rührarme etc. sehr gering anzuschlagen!)

Die Frage ist also lediglich auf eine Preisfrage des Schwefels und Schwefelkieses zurückgeführt.

Beim Kies kommt in Betracht: 1) Der Prozentgehalt an Schwefel, 2) der Prozentgehalt fremder Metalle ausser Eisen, 3) die Fracht des Schwefelkieses.

Je höher der Schwefelgehalt und je geringer der Gehalt an fremden Metallen, umso besser für Ausbeute und Frachtkosten. Reinster Eisenkies ergibt 1 pCt. Schwefelverlust, auf jedes Prozent Zink oder Kupfer hat man ferner ½ pCt. Schwefelverlust, auf jedes Prozent Blei sogar 1½ Prozent Schwefelverlust zu rechnen.

Der Schwefelkies wird in England und Amerika nach Einheiten (1 Einheit = 22,4 Pfund) Schwefel gehandelt. Ist der Preis für die Einheit 10 cent an der Grube, so heisst dies: 1 t = 2240 Pfund = 1016 kg Schwefel kostet 10 Dollar = 42 M. Man bezahlt also an die Grube nur den Schwefel, aber für die Fracht ist der Gehalt an Eisen, anderen Metallen und Unreinigkeiten von grosser Bedeutung. Schwefelarme Kiese können durch die Fracht sehr verteuert werden. Es müssen daher die lokalen Verhältnisse entscheiden, ob Schwefel oder Schwefelkies vorteilhafter zu verwenden ist. Bei gleichem Preise aber sollte Schwefel vorgezogen werden.

Jedenfalls hat der Herreshoff-Staubkiesbrenner auch in der Sulfitzellstoff-Industrie da eine grosse Zukunft, wo die Verarbeitung des Schwefelkieses gegenüber der des Schwefels Vorteile gewährt.

Zusammensetzung des Schwefligsäuregases.

Bei 0°C Temperatur und Atmosphärendruck (760 mm Quecksilberhöhe) wiegt 1 l trockene atm. Luft 1,2932 g; sie besteht

aus 210 ccm Sauerstoff à 1,4298 mg
und 790 ccm Stickstoff à 1,256 »

Demnach enthält

1 l Luft 0,300258 g Sauerstoff,
und 0,992398 g Stickstoff.

Der chemische Vorgang beim Verbrennen von Schwefel mit atmosphärischer Luft ist der, dass sich ein Atom Schwefel mit zwei Atomen Sauerstoff zu einem Molekül schwefliger Säure verbindet.

$$S + O_2 = SO_2$$
$$32 + 16,2 = 64.$$

Dabei entspricht ein Volumenteil schweflige Säure einem Volumenteil Sauerstoff.

Bei 0°C Temperatur und Atmosphärendruck wiegt

$$1\ l\ SO_2 = 2,8731\ g,$$

in demselben sind enthalten

1,43655 g Schwefel
1,43655 g Sauerstoff.

Nun wird in der atm. Luft 1 l Sauerstoff von $\frac{79}{21} = 3,762$ l Stickstoff begleitet, somit können

4,762 l Ofengas höchstens 1 l schwefl. Säure,
100 l Gas höchstens 20,93 l SO_2
enthalten. Man sagt, das Gasgemisch würde 20,93 Volumenprozente SO_2 besitzen.

Dieser höchste Gehalt an schwefliger Säure ist beim Schwefelverbrennen nicht zu erzielen, da immer mit etwas Ueberschuss an Luft gearbeitet werden muss, und dabei eine höhere Oxydation eines Teiles des Schwefels unausbleibbar ist.

In der Schwefelsäurefabrikation ist das eine erwünschte Erscheinung, da eben die höhere Oxydation bezweckt ist.

Gerstenhöfer*) hat schon 1866 als theoretisch beste Zusammensetzung des Gases beim Verbrennen des Schwefels zur Schwefelsäuredarstellung angegeben:

10,65 Vol.-pCt. schweflige Säure.
10,35 » » Sauerstoff
70,00 » » Stickstoff.

*) Lunge Sodaindustrie, I. Auflage, S. 219, II. Aufl., S. 286.

Digitized by Google

In der Sulfitlösungsherstellung kommt es darauf an, an schwefliger Säure möglichst reiche und an anderen Gasen (Sauerstoff und Stickstoff) arme Gasgemische herzustellen, was durch Einschränkung des Luftüberschusses bei der Verbrennung des Schwefels bis zu gewisser Grenze möglich ist. Es ist leicht zu verstehen, dass die schweflige Säure eines SO_2-reichen Gases sich leichter und reichlicher in einer geeigneten Flüssigkeit wird absorbieren lassen, als ein SO_2-armes Gas, welches noch viele andere dabei störenden Gase nebenher enthält und dass dabei auch wässerige Lösungen erzielt werden können, die viel ungebundene (absorbierte) SO_2 enthalten.

Man will es neuerdings in Amerika dahin gebracht haben, 18—19 % SO_2 enthaltende Gase durch Verbrennen von Schwefel*) hergestellt und dadurch besondere Fabrikationsvorteile errungen zu haben.

Die Röstgase der Kies- und Zinkblende-Oefen liefern schwefligsäure-ärmere Gase, da die Oxyde der Metalle auch durch den Sauerstoff der Luft gebildet werden müssen und dadurch der Stickstoffgehalt der Ofengase entsprechend steigt, freilich ist das gewonnene Gas im allgemeinen auch sauerstoff-ärmer.

Haben wir Eisenbisulfuret oder den reinen Eisenkies im Auge, so bildet

1	Atom	Eisen	Fe	= 56
2	»	Schwefel	S_2	= 64

1 Molekül Zweifachschwefeleisen FeS_2 = 120.

Schwefelkies enthält in 100 Teilen 46⅔ Teile Eisen und 53⅓ Teile Schwefel. Nehmen wir an, dass aus dem Schwefelkies Eisenoxyd und schweflige Säure entständen, so hätte man sich folgende Umsetzung zu denken:

$$2\,FeS_2 + 11\,O = Fe_2O_3 + 4\,SO_2$$

Auf 4 Atome Schwefel sind also 11 Atome Sauerstoff nötig, also auf 1 Atom Schwefel 2¾ Teile Sauerstoff, während oben beim Verbrennen von Schwefel auf 1 Atom Schwefel nur 2 Atome Sauerstoff kamen. Man brauchte also theoretisch auch $\frac{2{,}75}{2} = 1{,}375$ mal so viel Luft und statt 20,9 % SO_2 haltige Gase würde man höchstens 15,2 % SO_2 haltige Gase gewinnen.*)

Es bildet sich aber selbst bei Vermeidung eines grösseren Ueberschusses von Luft immer ein SO_2-ärmeres Gemisch, man nahm früher 12 % als Maximum an.

Gerstenhöfer gab (obige Quelle) wieder für die Schwefelsäurefabrikation folgende beste Zusammensetzung der Röst-Ofengase an:

Gase in Kiesröstöfen gewonnen:

8,80	Vol. pCt.	schweflige Säure
9,60	» »	Sauerstoff
81,60	» »	Stickstoff

Röstgase aus Zinkblende:

8,12	Vol. pCt.	schweflige Säure
9,69	» »	Sauerstoff
82,19	» »	Stickstoff

Bei Verarbeitung von Kies und Zinkblende sind stets, besonders auch bei der Lösungsherstellung der Sulfitzellstofffabrikation Flugstaubkammern nötig, um Eisen, Kupfer, Antimon, Blei, Thallium, Selen, Tellur etc. Zinkoxyd, Sulfat, Eisenoxydul, Oxydulsulfat, Eisenoxyd etc., welche die Lösungen verunreinigen würden, zurückzuhalten, ja bei Kiesstaubröstöfen wendet man auch noch Gaswäscher an, vergl. S. 296.

Wie vorn S. 307 gesagt, ist man im stande, mittels des Herreshoff-Ofens bis zu 14—16 Volumenprozente enthaltende Gase aus Gries- oder Staubkies herzustellen, es ist dabei darauf zu halten, dass kein Ueberschuss an Luft in den Ofen eintritt, so dass sich neben Fe_2O_3 auch FeO bildet, d. h. ein denkbar kleinster Sauerstoff- resp. Luftverbrauch nötig ist.

*)Man vergl. Wochenblatt: Jg. 1903, No. 22, S. 1573.

*)Nach Harpf, Wochenblatt f. Papierfabrikation 1901 Nr. 23, 25 und 27, stellt sich die Berechnung nicht so einfach. — Beim Brennen von Schwefel entweicht aller O als SO_2; — beim Rösten von Kies bleibt O als Fe_2O_3 im Ofen, der N der diesen begleitet, aber streicht mit durch. Man kommt bei Berücksichtigung dieser Umstände sogar auf 16,2 % SO_2-haltige Gase.

Digitized by Google

Es war mehrfach hervorgehoben, dass sich wegen Ueberschusses an Luft bei der Verbrennung von Schwefel und Abrösten von Kiesen Schwefeltrioxyd (SO_3) bildet.

Dieser bei der Schwefelsäurefabrikation erwünschte Vorgang ist in der Sulfitstofffabrikation verlustbringend und störend. Die in die Lösungen übergehende Schwefelsäure (H_2SO_4) bildet später mit Kalk und Magnesia Sulfate, die beim Kochprozess unwirksam und als Ballast zu betrachten sind.

Es muss also das Bestreben der Sulfitstofffabrikanten dahin gerichtet sein, die Bildung des SO_3-Gases durch entsprechende Luftzuführung und Temperaturregulierung im Ofen möglichst zu vermindern.

Bei zu hoher Temperatur in den Oefen und zu geringer Luftzuführung kann eine verlustbringende Verflüchtigung von Schwefel und eine Sublimation von Schwefel eintreten.

Nach Mitscherlich sollen im Turm neben sublimiertem Schwefel, wenn solcher im Ofen verflüchtet war, oder schon im Ofen, wenn organische Substanzen mit dem Schwefel oder dem Kies unvollkommen verbrennen, Polythionsäuren entstehen.

Hiervon sagt Lunge in seiner Soda-Industrie 1893 indessen kein Wort, und es gibt viele Sulfitstofffabrikanten, die mit dem Verfasser an der Bildung von Polythionsäuren unter geordneten Fabrikationsverhältnissen zweifeln.

Um schwefelsäurefreies Schwefeldioxyd für die Sulfitzellstoff-Fabrikation zu gewinnen, lässt E. Némethy (D.R.P. No. 48285) die Ofengase vor dem Kühler durch eine Kammer (Vitriolkammer) gehen, welche mit Eisendrehspänen gefüllt ist. Die Schwefelsäure wird dadurch vollständig an das Eisen der Drehspäne gebunden. Leitet man die Gase durch ein mit Wasser gefülltes Gefäss, oder führt sie durch eine Kammer, deren Boden einige Centimeter hoch mit Wasser bedeckt ist, so kann man die SO_3 als H_2SO_4 gewinnen und für gewisse Zwecke, wo es nicht auf Reinheit der Säure ankommt, verwenden.

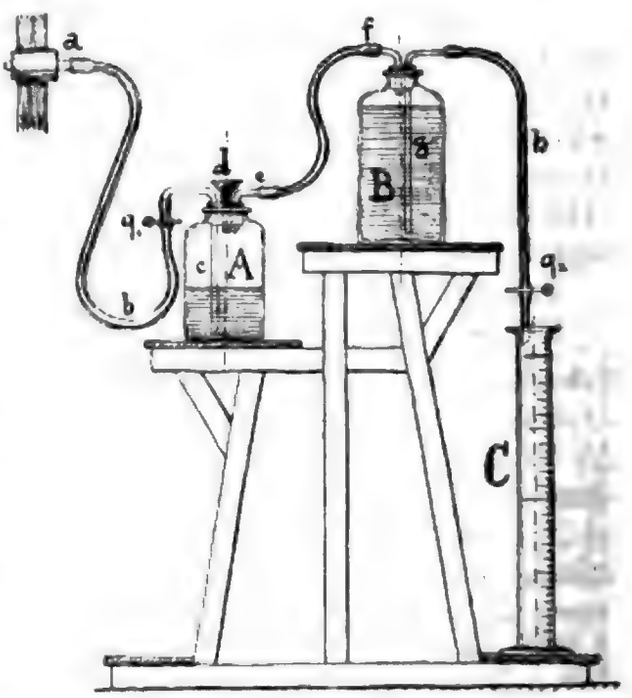
Untersuchung der Gase.

Die quantitative Analyse der Ofen- resp. Röstgase wird nach einer bereits 1858 von F. Reich in Freiberg angegebenen Methode durchgeführt. Es wird das Gas durch ein gemessenes Volumen von Jodlösung gesaugt. Der Lösung ist etwas Stärkelösung zugefügt und das Durchsaugen des Gases wird so lange fortgesetzt, bis die Blaufärbung der Jodlösung verschwindet. Aus der zugefügten Jodmenge kann man den Prozentgehalt schwefliger Säure berechnen, indem folgende Reaktion massgebend ist:

$$2\,J + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,HJ + H_2SO_4$$

Fig. 139 zeigt die Anordnung eines passend zusammengestellten Apparates nach Lunge, der auf dem Reich'schen Prinzip beruht.

In dem Verschlussstopfen einer auf einem Gestell stehenden weithalsigen Flasche A von 250—300 cm Inhalt steckt ein bis zum Boden reichendes Glasrohr c, ein mit Gummistopfen verschliessbarer Trichter d und ein Glasrohr e.



Figur 139. Reich's Apparat.

Die Gasquelle (Ofenrohr, Turmwand, oder dgl.) muss eine Oeffnung a besitzen, in welche ein Stopfen mit Glasrohr dicht eingesteckt werden kann; a und c sind mit

Digitized by Google

einem Gummischlauch b verbunden, welcher durch den Quetschhahn q_1 geschlossen und geöffnet werden kann.

Auf dem Gestell steht noch mehr erhöht eine zweite Flasche B von 2–3 l Inhalt mit den Glasröhren f und g im Stopfen. f ist mit e durch einen Gummischlauch verbunden und an g schliesst sich ein dritter Gummischlauch mit Quetschhahn q_3, dessen Ende in einem graduierten Messzylinder C von etwa 250 ccm Inhalt einhängt.

Man füllt A etwa $^1/_2$, B fast ganz mit Wasser und untersucht den Apparat auf Dichtheit, indem man den Trichter d mit einem Kork fest verschliesst u. die Hähne q_1 schliesst, q_2 öffnet und an letzterem Schlauchende ansaugt. Es fliesst so lange Wasser aus dem Schlauche b, bis die Luftverdünnung stark genug ist, das Wasser im Schlauch zu tragen.

Fliesst kontinuierlich Wasser aus dem Schlauch, so ist damit am Apparat eine Undichtheit nachgewiesen u. dieselbe muss erst beseitigt werden.

Zur Gasuntersuchung musste vor der Prüfung auf Dichtheit durch den Trichter d etwas Zehntel Normaljodlösung (12,7 g J im l) und etwas Stärkelösung zum Wasser in A gefügt werden. Nunmehr wird Hahn q_1 nach der Gasquelle hin ganz, und q_2 so weit geöffnet, dass Wasser aus B in den vorher ganz geleerten Zylinder C langsam überfliesst. Das Gasgemenge tritt dabei aus a nach A ein. Die schweflige Säure des Gases verwandelt das freie Jod im Wasser von A in Jodwasserstoffsäure, und nach einiger Zeit entfärbt sich dieses Wasser. Dieser Punkt des Farbenumschlages muss genau unter Umschütteln der Flüssigkeit in A beobachtet und dann q_2 geschlossen werden.

Nun füllt man von neuem 10 ccm Jodlösung, welche nach Cl. Winkler*) zur Beförderung der Absorptionsfähigkeit der Flüssigkeit in A noch mit etwas Natriumbicarbonatlösung versetzt ist, durch den Trichter ein, verschliesst den Trichter sorgfältig, öffnet q_2 vorsichtig und lässt so viel Flüssigkeit nach C abfliessen, bis die Flüssigkeit im Röhrchen c bis ans untere Ende gesunken ist, nun schliesst man q_2, giesst das Wasser von C aus, stellt das leere Gefäss C wieder an seinen Platz, öffnet q_1 und q_2. Es wird wieder Gas durch die Flüssigkeit in A gesaugt, was man unter Umschütteln so lange geschehen lässt, bis die Flüssigkeit in A entfärbt ist, dann wird q_2 und q_1 geschlossen, die Untersuchung ist damit in wenigen Minuten beendet.

Das nach C abgelaufene Wasser wird gemessen und aus seiner Menge kann man den Prozentgehalt des Gasgemenges an SO_2 berechnen. Die Wassermenge in C entspricht dem nicht absorbierten Gasrest, also dem abgesaugten Gas weniger der SO_2.

Die Flüssigkeit in A kann zu mehreren Untersuchungen benutzt werden, indem immer nur wieder 10 ccm Jodlösung zugetan wird, später muss sie aber durch reines Wasser und Stärkelösung wieder ersetzt werden.

Es seien n ccm an Zylinder C konstatiert.

Berechnung:

10 ccm Zehntel-Normaljodlösung zeigen durch ihre Entfärbung 0,0032.10 g = 0,032 g = 32 mg SO_2 an, diese haben, wenn eine für genaue Bestimmungen notwendige Umrechnung des Volumens auf 0° Temperatur und 760 mm Quecksilbersäule Druck bei der vergleichenden Fabrikskontrolle vernachlässigt wird, ein Volumen

$$\text{von } \frac{32}{2{,}8731} = 11{,}14 \text{ ccm.}$$

Es waren folglich n + 11,14 ccm Gas angesaugt und das Volumen der SO_2 im Gas berechnet sich

$$\frac{100 \times 11{,}14}{n + 11{,}14} = \frac{1114}{n + 11{,}4} \text{ (Vol.\%} SO_2\text{)}$$

Genügend genau werden also für die vergleichende Kontrolle unter Vernachlässigung von Temperatur und Luftdruck (bei 10 ccm Jodlösung) 1114 dividiert durch n + 11,14 um die Volumenprozente SO_2 zu finden.

*) Cl. Winkler. Lehrbuch der technischen Gasanalyse, 3. Auflage 1901, S. 124 etc.

Digitized by Google

Es ergibt sich für Bestimmung der Volumenprozente SO_2-gas in den Gasen folgende Tabelle:

XVIII. Tabelle
Bestimmung der Volumenprozente SO_2 mit Reich's Apparat.

Nach C abgelaufenes Wasser n ccm	Volumenprozent SO_2 im Gase
212	5
192	5,5
175	6
160	6,5
148	7
138	7,5
128	8
120	8,5
113	9
106	9,5
100	10
90	11
82	12
75	13
69	14
63	15
59	16
55	17
51	18

Durch Anwendung dieser Tabelle kann man die kleine Umrechnung sogar noch sparen.

Es war gesagt, dass bei der Herstellung von SO_2 in den beschriebenen Schwefel- und Pyritöfen immer etwas SO_3 entsteht.

Nach Lunge kann man beide Säuren zusammen leicht bestimmen, wenn man als Absorptionsflüssigkeit für das zu prüfende Gas statt Jod Zehntel-Normalnatronlauge nimmt. Als Indikator ist Phenolphtaleïn zu wählen, Methylorange und Lackmus sind unbrauchbar.

Zur Bestimmung der SO_2 und SO_3 zusammen bedient sich Lunge eines dem Reich'schen genau gleich zusammengestellten Apparates.

Er empfiehlt eine etwas grössere Flasche A (400—500 ccm Inhalt) zu wählen, diese etwas über die Hälfte (220—275 ccm) mit Wasser zu füllen, 10 ccm Zehntel-Normalnatronlauge und einige Tropfen Phenolphtaleïn zuzufügen. Das Glasröhrchen c ist in diesem Falle unten zugeschmolzen und auf der unteren Hälfte, soweit es in die Flüssigkeit taucht, mit feinen Löchern versehen, so dass das zu untersuchende Gas statt in grossen Blasen von unten in feinen Bläschen verteilt in die Flüssigkeit tritt.

Das Gas wird periodisch eingesaugt u. die Zuströmung stets vollständig unterbrochen. Der Inhalt wird etwa 1/2 Minute umgeschüttelt und bei untergelegtem weissem Papierbogen genau die Farben-Erscheinung beobachtet. Verschwindet die rote Färbung vollständig, so sind SO_2 und SO_3 vollständig neutralisiert.

Man berechnet nun aus den nach C abgelaufenen ccm Wasser alle Säure als SO_2 und hat in der Differenz zwischen der nach Reichs Methode gefundenen und der jetzt gefundenen den Teil der Säure, der auf SO_3 zu rechnen ist. Vorausgesetzt wird, dass beide Proben zu gleicher Zeit vorgenommen und an gleicher Stelle der Gasleitung entnommen waren.

Beispiel: Die Untersuchung mit Jod ergab 128 ccm Wasser im Zylinder C, das entspricht 8% SO_2, die mit Natronlauge 119 ccm im Zylinder,

das entspricht $\frac{1114}{119+11} = \frac{1114}{130} = 8{,}57\%$

Es entfallen also 0,57% des Gases auf SO_3, d. h dem Volumen nach 6,65%.

Es kommen gewöhnlich 2,5 bis 3%, manchmal auch mehr SO_3 in den Gasen der Schwefel- und Pyritöfen vor.

Herstellung der Kochlösung.

Die in den Schwefel- oder Kiesöfen erzeugten SO_2-Gase haben eine hohe Temperatur, welche zunächst durch Kühlvorrichtungen erniedrigt werden muss.

Es handelt sich nämlich bei der Lösungsbereitung zunächst darum, dass das Schwefeldioxyd vom Wasser leicht absorbiert und in schweflige Säure H_2SO_3 umgewandelt wird.

Unter Atmosphärendruck und bei 0° C Temperatur nimmt Wasser bis zu 80 Volumenteile SO_2 (Schwefeldioxyd) auf.

Digitized by Google

Je wärmer nun das Wasser ist, um so weniger SO_2 wird von ihm aufgenommen; man vergleiche hierüber das S. 294 unten Gesagte.

Die Temperatur des Gases selbst wird naturgemäss die Temperatur der Absorptionsflüssigkeit erhöhen, und es hat sich als nötig herausgestellt, dass die Gase auf 50—60° C abgekühlt werden sollten, ehe sie mit der Absorptionsflüssigkeit zusammentreffen.

Bei guten Kühlanlagen gelingt es übrigens, die Gase bis fast auf die Temperatur des Kühlwassers herunter zu bringen.

Bei den Gasen aus Schwefelverbrennungsöfen handelt es sich nur um Schwefelverbrennungs-Temperaturen von etwa 400° C, welche im Gaskanale vorgekühlt eine Abkühlung auf 50—60° C leicht erreichen lassen. Es genügt zu diesem Zwecke eine Kühlrohrleitung aus Eisen- und Tonröhren, welche nur von atmosphärischer Luft umspült sind.

Die viel heisseren Gase der Kiesöfen verlangen eine weitergehende Vorkühlung, wenn sie unter Benutzung von Luftkühlung mit 50—60° C Temperatur in die Lösungsbereitungsanlagen eintreten sollen. Diese Vorkühlung geschieht zur Not in Flugstaubkammern. Vielfach benutzt man aber auch Wasserkühlung zur Erniedrigung der Temperatur der Kiesöfengase.

Die Gebrüder Tilghman wandten 1867/69 (nach dem S. 288 linke Spalte Mitgeteilten) besondere Kühlgefässe für Abkühlung der SO_2-Gase an. Für die (S. 289 erwähnten) Koch-Moldenhauer'schen Türme waren Flugstaubkammern angeordnet, die auch als Kühleinrichtungen aufgefasst werden können.

Die Kühleinrichtungen sollen hier nicht besonders, sondern später mit den Lösungsherstellungseinrichtungen besprochen werden. Fig. 134 S. 303 zeigt bereits eine Luftkühlrohreinrichtung an Kiesöfen.

Türme für Herstellung von Sulfitlösungen.

Ueber die Vorläufer des Mitscherlichturmes ist vorn S. 286—291 ausführlich die Rede gewesen.

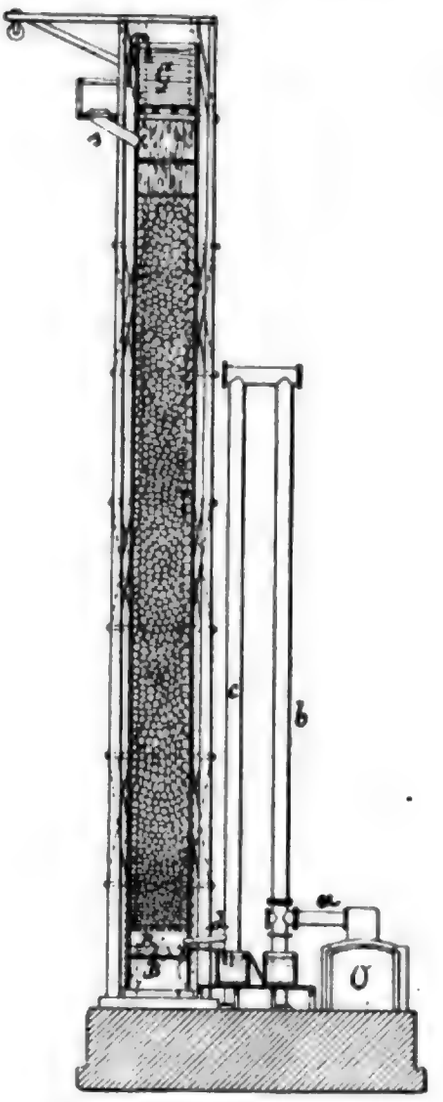


Fig. 140. Mitscherlich-Turm.

Mitscherlich-Turm.

Beschreibung. Fig. 140 ist ein Mitscherlich-Turm dargestellt. O ist ein Kiesofen, in welchem das SO_2-Gas entwickelt wird. Das Gas streicht durch gusseiserne Kühlrohre a, b und c*), tritt durch das Tonrohr d in den Turm zwischen einem starken Holzrost R und ausgebleiter Bodenpfanne B, wird also an der Luft gekühlt.

Den Turm bildet ein weites hohles Rohr aus 7—8 cm starken Holzbohlen gezimmert,

*) In Muspratt, Chemie, bearbeitet von Stohmann & Kerl, VI, befindet sich eine genauere Beschreibung und teilweise Detaillierung der Bauausführung dieses Turmes, es heisst dort p. 1724, dass der absteigende Rohrteil (Fig 140 c) besser als Tonrohr ausgeführt werden solle.

Digitized by Google

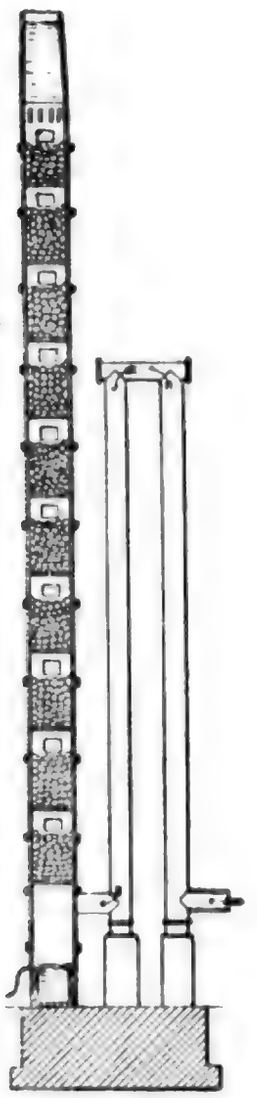


Fig. 141. Sonderkonstruktion des Mitscherlich-Turmes nach Harpf.

mit Eisenreifen gebunden, das sich auf einem festen Fundament erhebt. Unten befindet sich ein Bleibecken B und darüber ein starker Rost, aus unten sich verjüngenden Balken gebildet. Auf dem Rost ruhen die Kalksteine oder der Tuff. Zwei Balken in etwa 1 m Entfernung vom Rost entlasten letzteren von dem übergrossen Druck.

Oben auf der Oeffnung des Turmes steht ein Wasservorratsgefäss G, dessen Inhalt von einer Pumpe fortwährend ergänzt, zur gleichmässigen Benetzung der Kalksteine mit Wasser dient. Während die Gase von unten nach oben strömen, rieselt Wasser den entgegengesetzten Weg nieder. Es bildet sich hierbei zunächst die wässerige Lösung von schwefliger Säure. Ein Teil derselben setzt den kohlensauren Kalk in schwefligsauren Kalk um, welcher in den übrigen Teilen der wässerigen schwefligen Säure löslich ist. Unten sammelt sich die Lösung von doppeltschwefligsaurem Kalke. Oben aus dem Seitenstutzen s entweichen die übrigbleibenden Gase, welche vorwiegend aus Stickstoff und Kohlensäure bestehen. Ein Gerüst verbindet gewöhnlich mehrere solcher Türme und enthält Podeste und Treppen zum Besteigen und Bedienen derselben. Eine Rolle zum Aufziehen von Kalk oder Tuff, welcher von oben durch den Stutzen s von Zeit zu Zeit nachgefüllt wird, ist aus der Zeichnung ebenfalls ersichtlich.

Im Muspratt (siehe Fussbem. vorstehender Seite) werden folgende Dimensionen als zweckmässig bezeichnet:

Höhe des Turmes 32 m,
Weite „ „ 1,5 m,

Höhe der Kühlrohre $^2/_3$ bis $^3/_4$ der Turmhöhe, Weite derselben beliebig, nur nicht zu eng.

Das erste Rohr, in welchem die Gase aufsteigen, wird aus Eisen vorgeschlagen, das Abfallrohr aus Ton herzustellen empfohlen. Es sei aber auch angängig, beide Rohre aus Gusseisen zu fertigen.

Fig. 141 zeigt einen Turm, der von Prof. Dr. A. Harpf mehrfach besprochen wurde*) und sich vom vorigen dadurch unterscheidet, dass der Kalk oder Tuff auf 10 in gleichen Abständen im Turm eingebauten Rosten ruht. Das Gerüst hat zwölf Stockwerke.

Diese Konstruktion bot Harpf Gelegenheit, die Absorptionstätigkeit desselben in den einzelnen Etagen zu untersuchen. Diese Untersuchung der Gase ergab folgende Resultate:

Untersuchungsstelle	Volumen pCt. SO_2 im Gasgemisch
Eintrittsrohr	8,92
2 Stockwerk	7,52
3 „	7,42
4 „	6,25

*) Zuerst in der Papierzeitung, Sept., Jahrgang 1891, veröffentlicht.

Digitized by Google

Untersuchungsstelle		Volumen pCt. SO_2 im Gasgemisch
6	„	5,83
7	„	5,13
8	„	3,78
9	„	2,29
10	„	1,29
11	„	1,16
12	„	—

Turmtheorie.

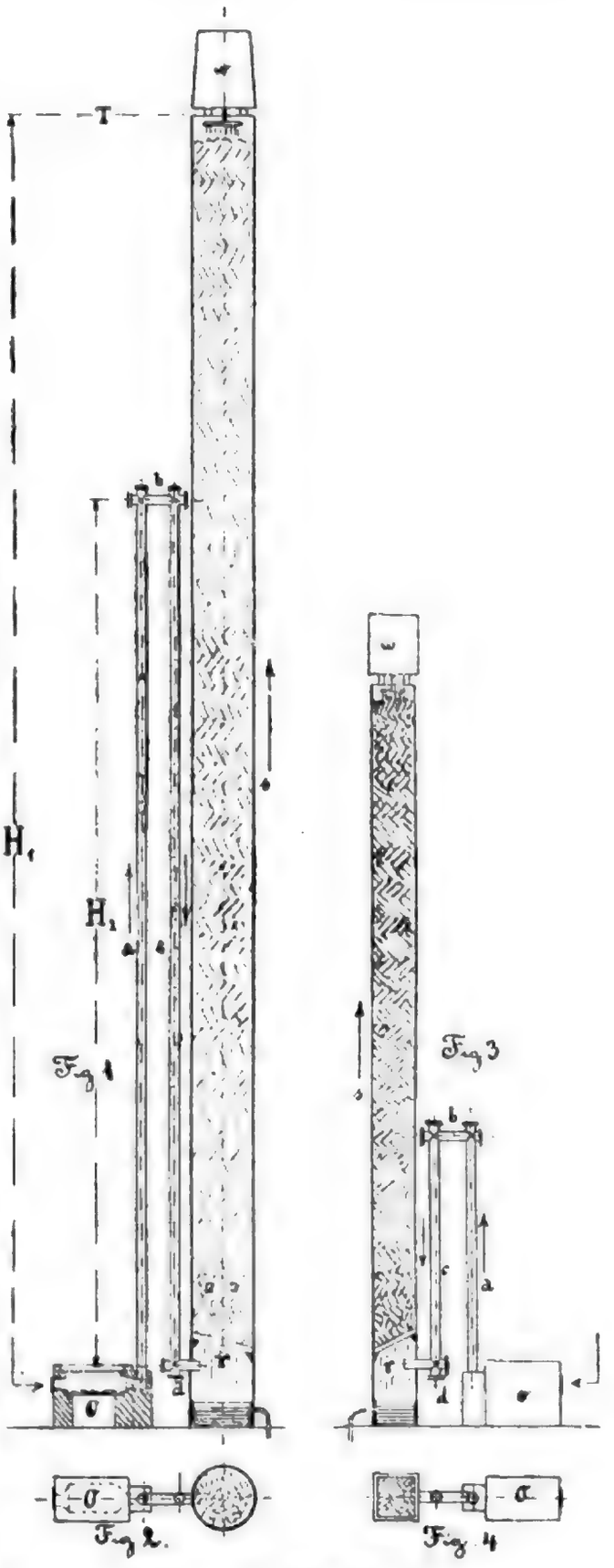
Die selbsttätige Zugwirkung in den von Mitscherlich eingeführten Lösungsbereitungstürmen ist nicht gar so schwer verständlich, wenn wir einige Gesetze der Physik berücksichtigen und uns über die Vorgänge bei der Lösungsbereitung Rechenschaft geben.

Denken wir uns durch die obere Turmmündung (Taf. 142, Fig. 1) eine horizontale Ebene gelegt, so haben wir in derselben an jeder beliebigen Stelle den gleichen Druck anzunehmen; es kommen daher für die Betrachtung des selbsttätigen Zuges im Turm die Drucke oberhalb T nicht in Betracht, dagegen sind vier Gassäulen zu berücksichtigen, die den selbsttätigen Zug bewirken werden.

Die eine ist die äussere, nach den Seiten hin unbegrenzte Luftsäule von der Höhe H_1, welche wir durch den Ofen hindurch wie überall nach allen Richtungen hin wirkend zu denken haben; ferner kommen die Gassäulen in den Kühlrohren a und c von der Höhe H_2, und schliesslich die Gassäule im Turme s von der Höhe H_1 in Betracht.

Es ist nun zu untersuchen, mit welchem Ueberdruck das Ofengas vom Eintrittsstutzen d nach dem Turm unter den Rost r, also von links nach rechts hin drücken wird.

Um schnell zu einem Resultat zu kommen, sei der Luft- resp. Gasdruck auf 1 qdm Fläche (der bekanntlich in beliebiger Richtung wirkt) betrachtet. Dieser Druck ist abhängig von den Höhen der Drucksäulen und von dem durchschnittlichen Gewicht des Gases.



Taf. 142. Turmtheorie.

Es müssen daher die Durchschnitts-Gewichte pro Liter Gas nach dessen Zusammensetzung und Temperatur berechnet werden.

Digitized by Google

Es kommt dabei in Betracht:

1) Atmosphärische Luft.
2) Das im Ofen beim Verbrennen von Schwefel mit Luft entstehende Gas, welches die Rohre und Rohrstutzen a, b, c und d erfüllt und aus SO_2, Stickstoff und Luft besteht.
4) Das Turmgas, welches sich im Turm nach Prof. Dr. A. Harpf ziemlich gleichmässig verändert, indem von r bis T die schweflige Säure teilweise von der Lösung absorbiert, teilweise durch Kohlensäure des Tuffes oder des Kalkes ausgewechselt wird.

Im Turm muss bei der chemischen Umsetzung etwas Wärme frei werden, auch wird die Sättigung des in den Turm bei r eintretenden Gases mit Wasserdampf im allgemeinen etwas geringer sein, als des aus dem Turm tretenden Gases, wodurch letzteres etwas leichter wird, doch sollen diese Einflüsse hier vernachlässigt werden und die Gewichte pro l folgender Gase bemerkt, resp. berechnet werden.

Bei 0° C und 760 mm Quecksilbersäulendruck wiegen:

1 l Luft	=	0,001293 kg
1 „ Stickstoff	=	0,001254 „
1 „ SO_2	=	0,002910 „
1 „ CO_2	=	0,001977 „

Gasgemisch 2 (s. oben) angenommen:

9 l SO_2	=	0,026190 kg
34 l Stickstoff	=	0,042636 „
57 l Luft	=	0,073701 „
100 l	=	0,142527 kg

1 l dieses Gasgemischs 0,001425 kg.

Gasgemisch 3 (s. oben) angenommen:

4,5 Teile	oder	4,71 l	Kohlensäure	0,009312 kg
34,0 „	„	35,60 l	Stickstoff	0,044642 „
57,0 „	„	59,69 l	Luft	0,077179 „
		100 l	=	0,131133 kg

1 l dieses Gasgemisches 0,001311 kg.

Durchschnittsgewicht des Gases im Turm (Durchschnitt von 2 u. 3):

0,001425
0,001311
0,002736 : 2 = 0,001368 kg.

Die Gase verändern bei anderem Druck und anderer Temperatur ihr Gewicht G nach der Formel:

$$G = \frac{G_o\, p}{p_o\ (1 + \alpha\, t)},$$ wo $\alpha = 0{,}00367$,

t = Temp. der Gase in ° C.

p u. p_o die Drucke bei 740, resp. 760 mm Quecksilbersäulenhöhe, G_o das Gewicht von 1 l Gas bei 0° C und 760 mm Druck sind.

Es berechnet sich hiernach

1 l Luft 740 mm Druck 15° C.

$$G_l = \frac{0{,}001293 \cdot 37}{38\ (1 + 0{,}00367 \cdot 15)} = 0{,}001194$$

Nimmt man der Wirklichkeit etwa entsprechend an, das Ofengas sei im Ofen 400° C warm und kühle sich im Kühlrohr a beim Aufstieg von 400 bis 80° C ab, so kann man eine Mitteltemperatur in Schenkel a = 240° C rechnen; im Schenkel c trete eine weitere Abkühlung von 80 bis 50° C ein, die mittlere Temperatur in c ist dann 65° C; es ergeben sich also die Mittelgewichte in den Kühlrohren a und c pro l:

1 l Gasgemisch 2 von 0 bis r Fig. 1
740 mm Druck 240° C

$$G = \frac{0{,}001425 \cdot 37}{38(1 + 0{,}00367 \cdot 240)} = 0{,}000737 \text{ kg}$$

$$G_c = \frac{0{,}001425 \cdot 37}{38\ (1 + 0{,}00367 \cdot 65)} = 0{,}001120 \text{ kg}$$

Man erkennt, dass die Kühl-Rohrverbindung a b c als Heberrohr vom Ofeninnern nach dem Turminnern hin wirken muss. Strömt nun das Gasgemisch 3 an der Turmmündung mit 25° C aus, so ist die Mitteltemperatur im Turm $\frac{50 + 25}{2} = 37{,}5$° C. Es berechnet sich:

1 l Gasgemisch 3 im Mittel bei 37,5° C

$$G = \frac{0{,}001368 \cdot 37}{38\ (1 + 0{,}00367 \cdot 37{,}5)} = 0{,}001171 \text{ kg}$$

Sind die Höhen der Kühlrohre H_2 des Turmes = H_1, so wirken in dieser Einrichtung

Digitized by Google

nach links hin die Gewichte der Gassäule in a und der Gassäule s im Turm,

nach rechts hin die Gewichte der Gassäule in c und der Luftsäule von Höhe H_1.

Druck nach links:

$$0{,}000737\ H_2 + 0{,}001171\ H_1$$

Druck nach rechts:

$$0{,}001120\ H_2 + 0{,}001194\ H_1$$

Ueberdruck nach rechts:

$$0{,}000383\ H_2 + 0{,}000023\ H_1$$

das ist der Ueberdruck in kg pro qdm, wenn H_2 und H_1 in dm gemessen wird.

1 l Wasser drückt auf 1 qdm mit 1 kg; wollen wir den Druck in Millimeter Wassersäulenhöhe angeben, so müssen wir die erhaltenen kg mit 100 multiplizieren.

Haben wir H'_2 und H'_1 in Metern, so sind diese noch mit 10 zu multiplizieren, da für H_2 und H_1 Decimeter angenommen waren, also

Ueberdruck in mm Wassersäule nach rechts:

$$100 \cdot 10\ (0{,}000383\ H'_2 + 0{,}000023\ H'_1) = 0{,}383\ H'_2 + 0{,}023\ H'_1,$$

wo H'_2 u. H'_1 in Metern.

Wäre beispielsweise die Höhe des Turmes $H'_1 = 30$ m, die Höhe der Heberohre $H'_2 = 20$ m, so wird der Ueberdruck $0{,}383\ H'_2 + 0{,}0230\ H'_1 = 7{,}66 + 0{,}69 = 8{,}35$ mm Wassersäule.

Dieser Ueberdruck wird in nicht wohl nachrechenbarer Weise durch die bei der chemischen Umsetzung frei werdende Wärme, durch Verschwinden eines Volumenteiles der SO_2 in der Lösung und durch vollständige Sättigung des Gases mit Wasserdampf etwas vergrössert, durch die Füllung des Turmes mit Kalktuff etc. aber jedenfalls gleichzeitig etwas verringert.

Immerhin erkennt man deutlich, dass ein nennenswerter Ueberdruck (von 8,35 mm Wassersäule nach der Rechnung) bleiben wird, der bei den angenommenen Verhältnissen zu etwa 92% der Heberwirkung der Kühlrohre a, b, c zu danken ist. Infolge der verschiedenen Gewichte der Gase in den vertikalen Rohren a und c wird also ein Zug nach rechts hin erfolgen.

Es wird auch klar, dass der Zug um so stärker ausfallen wird, je weniger in a und je mehr in c gekühlt wird.

Es ist ferner selbstverständlich, dass lange Kühlrohre besser abkühlen werden, als kurze; aber da ist wieder zu bedenken, dass es auch noch auf die Menge des durchstreichenden, zu kühlenden Gases ankommt, ob man lange oder kurze Kühlrohre haben muss.

Der Gewichtsunterschied der Luftsäule und der Turmgassäule von gleicher Höhe H_1 ist nur ein geringer. Das Verhältnis der Turm- zur Kühlrohrhöhe $H_1 : H_2 = 3 : 2$ oder $4 : 3$ ist nicht nötig einzuhalten, es kommt vielmehr vorwiegend auf den Gewichtsunterschied der Gassäulen in a und c an.

Fachleute, die mit Türmen arbeiteten, die gar keine Kühlrohre in Heberausbildung hatten, sondern wo eine parterre gelegene Kühlkammer eingeschaltet war, versicherten, dass sie auch mit solcher Einrichtung, ohne künstlichen Zug anwenden zu brauchen, ganz zufriedenstellend gearbeitet hätten.

Da in diesem Falle nur die Druckdifferenz zwischen Luftsäule H_1 und Turmsäule H_1, d. h. nach unserer Rechnung nur 0,69 mm Wassersäule als Ueberdruck in Betracht kommen, so wäre darnach anzunehmen, dass die bereits mehrfach erwähnten den Zug fördernden Vorgänge im Turm von grösserer Wirkung sind, als die den Zug vermindernden Widerstände.

Es bietet sich hier für die weitere theoretische Kalkulation genügende Gelegenheit.

Auf das Verhältnis der Turm- und Kühlrohrhöhe zurückkommend, so arbeitete Verfasser 3 Jahre hindurch sehr befriedigend mit einem kleinen Turm, dessen S. 315, Taf. 142, Hauptverhältnisse Fig. 3 u. 4 dargestellt sind. Es war das Verhältnis Turmhöhe zu Kühlrohrhöhe = 3 : 1, womit auch praktisch bewiesen ist, dass das Verhältnis 3 : 2 oder 4 : 3 nicht eingehalten zu werden braucht.

Digitized by Google

Ueber die weiteren Verhältnisse der Lösungseinrichtungen, deren Betriebsweisen und Leistungen sei folgendes zugefügt.

Auf dem Ofenherde (wie Taf. 126, S. 297) von 0,65 qm Grösse wurden pro Stunde 17—23 kg Schwefel verbrannt, das aufsteigende Kühlrohr a war etwa 5,6 m lang, das wagrechte Stück b von Mitte bis Mitte Stutzen 0,9 m, das abfallende Kühlrohr c 5,5 m, der Stutzen d in dem Ofen war etwa 0,5 m lang, der Durchmesser der Rohre war innen 300 mm Durchm., aussen etwa 315 mm. Die Kühloberfläche war demnach (5,6 + 0,9 + 5,5 + 0,5) . 0,09 = 12,4 qm. Ein Turm von quadratischem Querschnitt im Mittel 0,8 qm im Lichten enthielt über dem schrägen Holzrost R Taf. 142 Fig. 3 in einer 16 m hohen Säule etwa 12,8 cbm kopfgross zerschlagenen, porösen Tuff,*) welcher 13000 kg wog.

Auf dem Turm stand ein Wassergefäss von 1 qm im Grundriss und 2 m Höhe; ein 25 mm l Durchm. Hahn mit Rohrstutzen besorgte die Zuführung des Wassers auf den Tuff. Es wurden pro Stunde 750—1500 l Lösungsflüssigkeit mit wechselndem Gehalt an H_2SO_3 und $CaSO_3$ hergestellt.

In einer Stunde bei Versuchen im heissen Sommer wurden durchschnittlich 1000 l Lösung gewonnen mit 21 kg Schwefelabbrennung. Die Analysen ergaben 3,40 % durchschnittlichen SO_2-Gehalt, d. h. 1,70 % S fanden sich in den Lösungen. Da 1000 l dieser Lösungen bei 5,3° Bé = 1,055 sp. G. 1055 kg wiegen, so waren von den 21 kg S 10,55 × 1,7 = 17,935 kg S in den Lösungen festgehalten und 3,065 kg verloren gegangen, d. h. an den heissen Tagen fand ein Schwefelverlust von 14 bis 15 % statt.

Neben dem Turm von quadratischem Querschnitt stand ein runder Turm von 1,8 m l. Durchm., also etwa dreifachem lichten Querschnitt, im übrigen ganz gleichen Verhältnissen.

Dieser Turm wurde ungern in Betrieb gesetzt, weil ein Witterungswechsel auf ihn viel ungünstiger einwirkte, auch ergab sich bei Versuchen in heisser Zeit ein etwa doppelter Schwefelverlust, woraus der Schluss gerechtfertigt erscheint, dass Türme mit kleinem Querschnitt rationeller arbeiten, als solche mit grossem Querschnitt.

An dem ersten Turme mit quadratischem Querschnitt und kurzen Kühlrohren Taf. 142 Fig. 3 und 4 wurden (1887) auch Versuche angestellt, in heisser Zeit den Kühlrohrschenkel c mit kaltem Wasser zu kühlen.

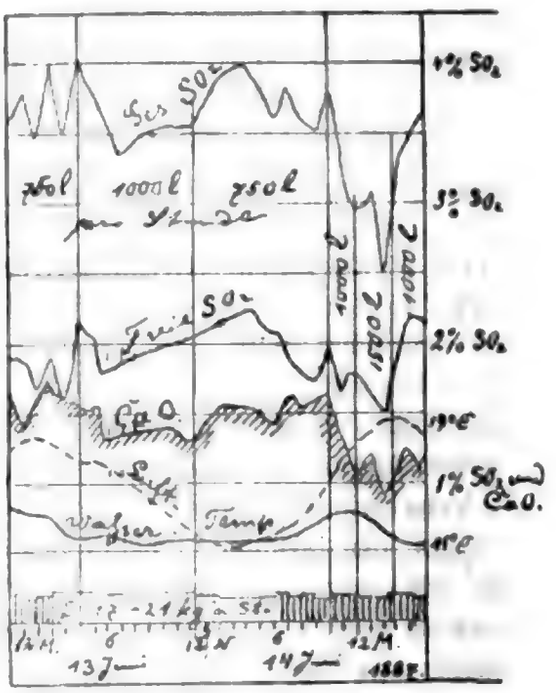


Fig. 143. Diagramm der Turmarbeit.

Ein Diagramm Fig. 143 zeigt die Beobachtungsresultate des Schwefelverbrauches, der Luft- und Wassertemperaturen, des Gehalts an freier und Gesamt-SO_2. Man erkennt leicht, welchen Einfluss die

*) Der verwendete Tuff war in seiner Zusammensetzung etwas verschieden, er bestand

aus: 96,6—98,6 % $CaOCO_3$
1,4—0,35 „ Wasser
2,0—1,05 „ Kieselsäure
und Unlöslichem.

Magnesia war nur in Spuren nachweisbar.
Die an kohlensaurem Kalk reichsten, Kieselsäure ärmsten Sendungen schienen Lösungen zu ergeben, die im Mitscherlichkocher nicht so dicke Rohrsteine auf den Heizrohren absetzten, so dass die Kochen was schneller verliefen.

Digitized by Google

verbrauchten Wasser- und Schwefelmengen pro Stunde auf die Zusammensetzung der Lösungen hat. In der warmen Zeit der 2 Versuchstage wurde eine Lösung von durchschnittlich

3,48 % Ges-SO_2
1,73 „ Frei-SO_2
etwa 1,50 „ CaO gewonnen.

Das durchgeführte Kühlen des Schenkels c mit Turmwasser ergab keine nennenswerten Aenderungen in der Zusammensetzung der Lösung, ein Beweis, dass die Luftkühlung im zweiten Rohrschenkel c auch ohne die Wasserkühlung genügte, solange keine grössere Leistung verlangt wurde; jedenfalls aber hätte die Wasserkühlung die Mengenleistung des Turmes zu erhöhen gestattet, Verbrennung und Zug waren tatsächlich etwas flotter.

Im grossen Durchschnitt wurde mit vorbesprochener Lösungsbereitungsanlage 1 cbm Lauge pro Stunde fertig gestellt. Für 10000 kg Stoff wurden 72—80 cbm Lösung gebraucht, die also zu ihrer Herstellung 72—80 Arbeitsstunden erforderten.

Nach Jahresabschlüssen fand Verfasser (Ende der 80er Jahre), dass auf 100 kg trockenen Zellstoff 14 kg Schwefel, 20 kg Tuff verbraucht waren.

Ueber die Zusammensetzung dieser Lösungen ist vorn S. 118/26 ausführlich gesprochen und sei auf die Tabelle XII S. 125 noch besonders hingewiesen.

Die Turmlösungen, wie sie in den kontinentalen Sulfitzellstofffabriken hergestellt werden, sind meistens arm an freier schwefliger Säure und reich an Kalk.

Dass das spezifische Gewicht keinen sicheren Anhalt für den SO_2Gehalt der Lösungen gibt, sei hier nur noch wiederholt. Den besten Beweis dafür liefert die Tabelle XII.

Bei uns in Deutschland werden die 18 bis 32 m hohen Sulfittürme zu 2, 4 und 8 Stück gruppiert und mit starken durch Hölzer oder Drahtseile versteiften gemeinsamen Gerüsten umbaut. Die Gerüste werden etagenweise mit Podesten und Treppen ausgestattet, so dass man bequem zu den Füll- und Reinigungsöffnungen gelangen kann. Auf dem oberen Podest wird gewöhnlich ein kleiner Drehkrahn mit Rolle und Handwinden zum Aufziehen des Tuffes oder Kalksteins plaziert. Das obere Wassergefäss wird mittelst Druck-Pumpe und Rohrleitung bedient. Das Wasser lässt man durch einfachen Hahn mit Stutzen, oder mittels Verteilungseinrichtung auf den Tuff fliessen.

Die Turmabgase treten zwischen Turmwand und Wassergefäss ohne Einengung ins Freie.

Die Türme müssen sehr solide, aus 6 bis 10 cm dickem Lärchen- oder fettem Kiefernholz mit eisernen Reifen oder starken Klammern gebunden ausgeführt werden. Der untere Rost Fig. 140, R, Taf. 142, Fig. 1, o besteht aus eichenen, nach unten etwas verjüngten Balken, um eine Verstopfung zu vermeiden; etwa 1 m über diesen schrägen Rost sind noch 2 Querbalken angeordnet, die den unteren Rost etwas entlasten. Diese Balken gehen auch wohl nach aussen durch die Turmwandungen und werden von Böcken getragen. In Entfernungen von 2—3 m befinden sich an der inneren Turmwand gut befestigte Holzringe, welche verhindern, dass das Wasser vorwiegend an den Wänden herabrinnt, sie leiten das Wasser nach dem Turminnern zu und sorgen auch für Lockerung der Tufffüllung beim Niedersinken.

Herrn Ingenieur F. Schilde*) verdanken wir die näheren Aufschlüsse, in welcher Richtung in Amerika sich der Turmbetrieb verändert hat.

*) Herr Schilde ging mit entsprechenden allgemein wissenschaftlichen und Fachkenntnissen ausgestattet vor etwa 12 Jahren von Deutschland nach Amerika und war dazu berufen, einige der grössten Zellstofffabriken jenseits des Ozeans zu konstruieren und zu leiten; er hat sich dabei einen geachteten Namen erworben, so dass er von vielen amerikanischen Fabriken auch zur Rekonstruktion bestehender Anlagen und als Ratgeber für Betriebsverbesserungen gerufen wurde. Er weilt seit einigen Monaten in Dresden

Digitized by Google

In einem Satze des Wochenbl. f. Papierfabrikation Jg. 1903 S. 1573 gibt er die Mittel an, wie man die Schnellkochung (8—10 Stunden Kochzeit) mit nur 12 kg Schwefelverbrauch auf 100 kg Stoff erreicht hat. Man benutzt eine Lösung mit 4 pCt. Gesamt-SO_2, wovon 3 pCt. frei und nur 1 pCt. gebunden sind. Dazu ist nach ihm freilich nötig, im Ofen 18—19 pCt. SO_2-Gase herzustellen. Der Vorteil 18 pCt. Gase, statt 12 oder gar nur 8pCtiger zu verwenden, liegt nach Schilde darin, dass den Lösungen mehr SO_2 und weniger unnötige Luft zugeführt wird, wodurch eine bessere Absorption der SO_2 stattfindet.

Schilde fasst die SO_2 als lösendes Agens der Inkrusten, die Base, resp. das Monosulfit als das die organischen Zersetzungsprodukte bindende Mittel auf. 1 pCt. der Gesamt-SO_2 als Monosulfit sei genügend, ein Mehr davon sei unnützer Ballast in den Lösungen, ja ein Mehr Calciummonosulfit mache direkten Schaden beim Kochprozess, während Magnesiummonosulfit wegen seiner Löslichkeit keinen direkten Nachteil bringe.

Für die gewöhnlichen Tageskontrollen wird eine Lunge'sche Bürette und Normalnatronlauge benutzt, also nur der Gehalt an freier SO_2 bestimmt, der Kalkgehalt wird nur alle paar Tage durch die Jodprobe kontrolliert.

Da in den Kreisen deutscher Chemiker und Sulfitstofffabrikanten vielfach die Ansicht herrscht, es sei nicht möglich, SO_2Gase stärker als 8, höchstens 12 pCt. zu erzeugen, (was übrigens schon nach dem, was S. 307 dieses Abschnittes über die Herreshoff-Oefen gesagt war, irrtümlich ist), so bat Verfasser Herrn Schilde um Aufschluss, wie so starke Gase erzeugt werden könnten, ob das vielleicht durch gute Kühlung der Gase oder Aehnliches erreicht werde, oder ob wohl gar eine andere Untersuchungs- und pCt-Bezeichnungsweise in Amerika zu dem Unterschiede führen könne.

Diesen Aufschluss gibt Herr Schilde wie folgt:

„Es ist nicht die bessere Kühlung, die etwas mit der hohen Zusammensetzung zu tun hat, sondern neben einer verständnisvollen Bedienung und Kontrolle der Luftzufuhr, sowie der Temperatur im Ofen ist es die grosse Länge der Oefen (3,66 m lang), welche dies ermöglicht. Im Sommer habe ich Blechpfannen mit schwachem Wasserdurchfluss auf die Oefen setzen lassen, im Winter wurde durch Aufwerfen von Sand und Asche auf die Ofenplatten eine zu starke Kühlung verhindert.

Mit 8 pCt. Gasen lässt sich m. E. n. überhaupt keine SO_3 freie, SO_2 reiche und monosulfitarme Lösung, was doch wünschenswert ist, herstellen. Zu grosser Luftüberschuss verringert die Absorption der freien SO_2. Mit 12 kg Schwefel auf 100 kg Stoff schnell und tadellos kochen, wie ich, Dr. Drewsen u. A. es in Amerika gezeigt haben, ist nur möglich, wenn man etwa 16 pCt. SO_2haltige Gase hat, die kann und sollte man verlangen; unter 16 pCt. zu gehen, habe ich niemals erlaubt und sollte nie erlaubt werden. Ueber 18 pCt. verursacht, wenn man nicht sehr grosse, stete Aufmerksamkeit verwendet, teilweise Sublimation des Schwefels.

Damit Sie sich überzeugen, dass der Prozentgehalt der Gase in prinzipiell gleicher Weise, wie Sie es S. 310 nach Reich resp. nach Lange beschrieben, auch jenseits des Ozeans bestimmt wird, lasse ich Skizze und eine Beschreibung der Gasanalyse folgen, wie ich und Dr. Drewsen sie einführte.

Die ganze Einrichtung für die Gasanalyse zeigt Fig. 144 S. 321. Die Bürette besteht aus einem gradierten Cylinder A mit oberem Dreiweghahn H und Trichter T.

Der Stutzen S des Gehäuses des Dreiweghahnes wird mittels Schlauch und Quetschhahn in oder ausser Verbindung mit dem Ofengas gebraucht.

An das untere Ende der Bürette schliesst ein Hahn K mit Schlauch B an. Mittels dieses Schlauches ist eine Verbindung nach der Saugflasche F und nach einem offenen Wasserrohr R möglich. Letzteres Rohr mit Hahn L ist in Höhe an einem Halter leicht verstellbar angeordnet. Die Saugeflasche F besitzt unten einen Ablaufstutzen mit Schlauch und Quetschhahn U.

Die Handhabung ist folgende: Man öffnet die 3 Hähne Q, K und U, es wird SO_2 in die Bürette und nach F gesaugt, indem bei U das Wasser ausfliesst und durch die Luft der Bürette und SO_2 ersetzt wird; darauf wird H so gestellt, dass nach allen 3 Wegen Abschluss erzielt ist, Q und K werden geschlossen, zwischen A und R Verbindung durch den Schlauch B hergestellt, Wasser in R eingegossen, dann mit den Fingern alles Gas aus dem Schlauch herausgequetscht, dann K und H schnell geöffnet, bis das Wasser aus R in A auf 0 cm Marke steht

Digitized by Google

Nachträge des Verfassers:

Es ist von mir versäumt worden, bei der »Turmtheorie« S. 315/17 hervorzuheben, dass Herrn Professor Dr. A. Harpf in Pribram (Böhmen) das Verdienst gebührt, schon im Jahre 1891 eine Turmtheorie aufgestellt zu haben, worin er auf die Bedeutung der spezifischen Gewichte der Gassäulen in zwei Schenkeln der Turmzüge hinweist. Ich selbst habe des Genannten Gedankengang nur weiter ausgebaut.

Den Satz S. 317 rechte Spalte Mitte: »Fachleute, ... bis »gearbeitet hätten.« mache ich nicht zu meiner eigenen Anschauung, ich zitiere nur, was Andere mir behaupteten, und suche eine Erklärung in dem nachfolgenden Satze: »Da in diesem Falle . . . . etc.«

Auf nebenstehender Seite 320 haben sich infolge eiligen Abdruckes einige Irrtümer ergeben.

Linke Spalte Mittelsatz (Zeile 24—29) soll heissen:

»Für die gewöhnlichen Tageskontrollen wird in Amerika in den Kochlösungen nur der Gehalt an freier SO_2 bestimmt; der Kalkgehalt wird dagegen nur alle paar Tage festgestellt.«

Rechte Spalte, vorletzter Satz von unten muss heissen:

»An das untere Ende der Bürette schliesst ein Schlauch B mit Quetschhahn K an« und weiter unten sind die Worte »mit Hahn L« zu streichen.

Nun schnell K und H schliessen. In T wird Natronlauge von beliebiger Konzentration gefüllt, dann H geöffnet und einlaufen gelassen, bis alles SO_2 absorbiert ist. Darauf H schliessen, K öffnen und die Röhre R so einstellen, dass das Wasser in A und R gleich hoch steht. So viel ccm nun in A mit Wasser gefüllt sind, so viel pCt. SO_2 enthält das Gas.

Eine öfters von mir durchgeführte Kontrolle mit Jodlösung ergab höchstens $^1/_3$ pCt. Unterschied, was bei der Absorption kleiner Mengen SO_2 vom benutzten Wasser und infolge der Luftdiffusion wohl möglich ist.

Die Richtigkeit lässt sich übrigens auch gut prüfen, wenn man Vakuumpumpen oder Kompressoren zur Beförderung des Gases hat. Nach den Zylinderdurchmessern der Umdrehungszahl und der Arbeitszeit lässt sich nachrechnen, wie viel cbm Gasgemisch (bei vielleicht 30° C Temperatur in der Pumpe) aus 10000 kg S entstanden sind. Auch mittels dieser Rechnungskontrolle fand ich ziemlich genaue Uebereinstimmung mit der Gasanalyse."

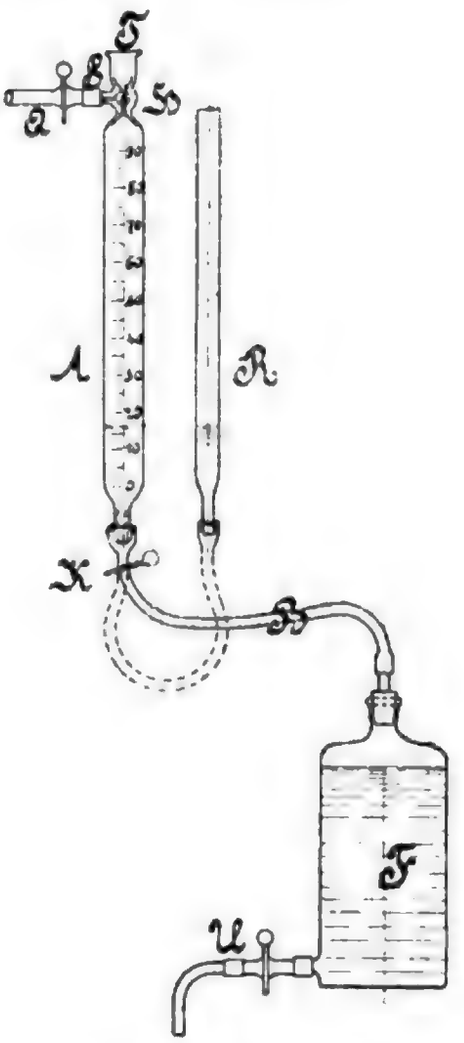


Fig. 144. SO_2-Gas-Prüfer nach F. Schilde.

Digitized by Google

Die aus Deutschland gekommenen Türme hat man in Amerika konstruktiv etwas geändert.

Das Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1900 brachte S. 1852 über eine grosse Turmanlage der Sulfitstofffabrik in Waterville, Maine, welche 54 500 kg Sulfitstoff täglich erzeugen sollte. Elf Türme von 40,5 m Höhe, 1,42 m innerem, 1,62 m äusserem Durchmesser sind wegen der in jener Gegend herrschenden heftigen Stürme in einem ca. 45 m hohen, 9,7 m Durchm. aus Ziegeln erbauten Turm untergebracht. Fig. 145 zeigt den Grundriss der Anordnung.

Das Mauerwerk ist in Zementmörtel ausgeführt und zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit innen noch mehrmals mit Zement

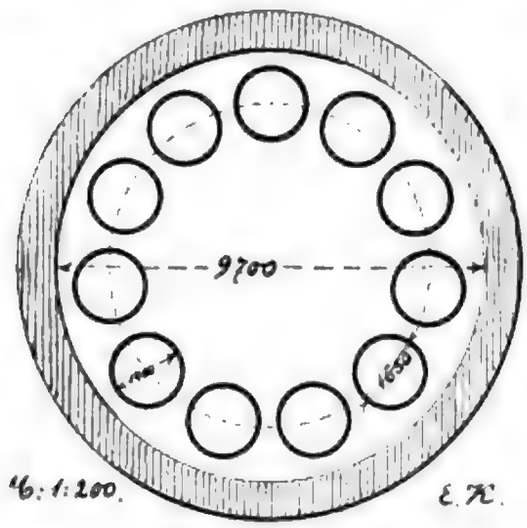


Fig. 145. Türme mit Sturmschutz.

angestrichen. Die Wandungen der inneren kleinen Türme bestehen aus bestem widerstandsfähigstem Nadelholz, meistens findet pitch-pine oder hard pine Anwendung.

Herr Schilde gibt dem Verfasser genaue Angaben über diese Türme und deren Betrieb.

Man teilt, wie auch bei uns nach Dr. Harpf (vergl. S. 314, Fig. 141), die hohen Türme in mehrere Etagen. Ausser dem unteren schrägen Rost r, unter den das SO_2 Gas eintritt, fügt man weitere nur von 3—4 Tragbalken gebildete Roste r_1 r_2 r_3 in den Turm ein und gibt jeder Etage oben und unten Füll- und Putztüren von etwa 0,6 m Höhe, 0,9 m Breite.

Dieses Einteilen in mehrere Etagen, wie aus Skizze Fig. 146 ersichtlich, hat grosse Vorteile für den Betrieb, besonders wenn man sie, wie in Amerika, 40,5 m hoch baut.

1) Jeder Rost hat weniger Last zu tragen und ist dadurch eine leichtere

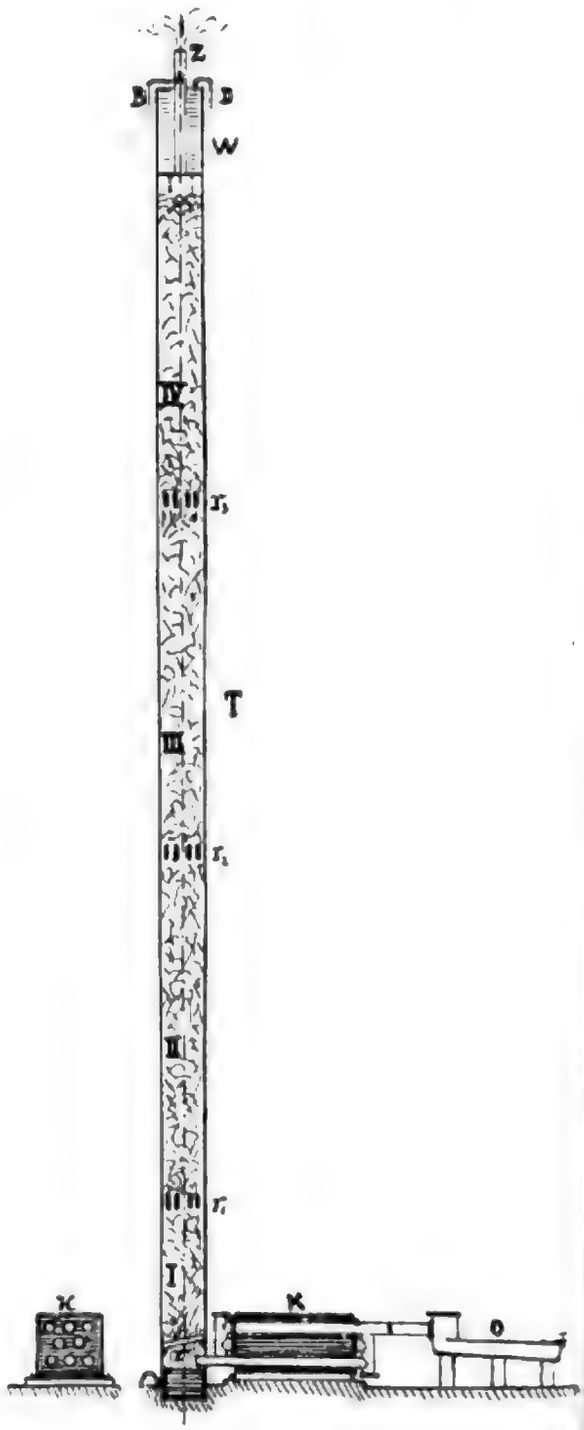


Fig. 146. Amerikanische Lösungsbereitung mit Turm.

Digitized by Google

Reinigung, Herausziehen vergipster Steine und besseres Nachrutschen ermöglicht.

2) Da jede Abteilung für sich beschickt wird, so braucht man nicht allen Tuff oder sämtliche Kalksteine auf ganze Höhe des Turmes zu heben, was um so mehr ins Gewicht fällt, als der meiste Steinersatz in den 2 unteren Etagen nötig wird.

3) Jede Etage kann mit beliebigen Steinen beschickt werden.

So liess Schilde im Sommer die untere Etage stets mit magnesiareichem Dolomit füllen, um mehr freie SO_2 in die Lösung zu bringen, was sich für die erzielte Weisse und die Bleichbarkeit des Stoffes als vorteilhaft erwies.

Auf Fig. 146 stellt ferner O den Schwefelofen mit 3,66 m langer Pfanne, K den Kühlkasten mit 8 Stück 300 mm weiten Kühlrohren aus 4½ mm dickem Blei dar. Der Kasten hat 3,66 m Länge, 2,15 m Breite, 1,85 m Höhe. Die Rohre sind durch Rohrkrümmer zu einer Schlange verbunden, die Gase durchlaufen nacheinander sämtliche Rohre. Das Kühlwasser läuft oben durch einige Tüllen auf die aussen befindlichen Krümmer, um diese mit zu kühlen. Die Kühlfläche im Kasten berechnet sich auf 28,5 qm und beträgt aussen (Krümmer) noch etwa 11,5 qm, so dass etwa 40 qm Kühlfläche zur Verfügung stehen.

Entgegengesetzt unseren Türmen, wo die Turmgase zwischen Wassergefäss und Turmmündung ins Freie treten, sind die Türme oben durch das Wasserbassin W verschlossen, nur ein durch die Mitte des letzteren gehendes Abzugsrohr Z von 152 mm l Durchm. gestattet den Abzug der stark Stickstoff und Kohlensäure haltenden Gase. Der Zug wird durch Dampf mittels eines in eine ganz feine Düse auslaufenden Blaserohres B bewirkt. Der Dampfdruck wird durch ein Dampfdruckreduzierventil je nach der Witterung unten eingestellt.

Fig. 146 stellt D das Ende des Pumprohres dar, welches kontinuierlich Wasser im Ueberschuss in das Bassin schafft. Das Zuviel kann in die Saugeleitung der Pumpe zurückgeführt werden; dadurch kommt die zum Heben des Wasserüberschusses nötige Arbeit der Pumpenarbeit zum grössten Teil wieder zu gute.

Auf diese Art ist es möglich, mit dem Turmbetrieb von jedem Wetter unabhängig zu sein, reichlich Wasser, reichlich Zug zu haben, mit wenig Luftüberschuss im Ofen 18—19 pCt. Gase zu arbeiten und eine an freier SO_2 reiche Lösung zu erzielen.

Mit einem solchen Turm, Kühler und grossem Ofen lässt sich nach Schilde bei günstiger kühler Witterung die Lösung für bis 9000 kg tr. Stoff, im Sommer für 7200 kg Stoff in 24 Stunden herstellen.

Wird angenommen, dass man mit Aufwendung von 12 kg Schwefel auf 100 kg Stoff auskommt, so werden

1080 bis 864 kg Schwefel Brutto
10 pCt. Verlust 108 „ 86 „
972 bis 778 kg Schwefel Netto,

d. h. 1944 „ 1556 „ SO_2 in den Lösungen stecken.

4 pCt. SO_2 Lösungen würden darnach hergestellt

unter günstigen Witterungsverhältnissen

$$\frac{1944 \cdot 100}{4} = 48600 \text{ l}$$

unter ungünstigen Witterungsverhältnissen

$$\frac{1556 \cdot 100}{4} = 38900 \text{ l},$$

d. h. also mit der beschriebenen Einrichtung leistet man bis 2025 l, unter ungünstigen Verhältnissen noch 1620 l 4 pCt. SO_2 Lösung in einer Stunde.

Vergleicht man die Dimensionen und Leistungen mit den auf S. 317 angegebenen des kleinen vierkantigen Turmes, so findet man alle massgeblichen Dimensionen etwa verdoppelt und die soeben ausgerechnete Leistung erklärt sich daraus als ganz gerechtfertigt.

Mehrturmsystem und SO_2 Rückgewinnung.

Der bekannte Zellstofftechniker Dr. Karl Kellner, früher in Görz, dann in Hallein-Oesterreich, hat vielfach nebeneinander

Digitized by Google

stehende kürzere oder sog. »gebrochene« Türme angewendet, die mit Kalkstein gefüllt und durch Rohrleitungen derart mit einander verbunden wurden, dass das Gas einerseits, Wasser resp. Lösungen andrerseits im Gegenstrom zirkulieren, bis die letzteren konzentriert genug sind, um kontinuierlich abzufliessen.

Es gibt eine grosse Zahl derartiger Lösungsbereitungseinrichtungen, die von Kellner selbst und von anderen Schriftstellern beschrieben sind.

Wer sich näher darüber informieren will, findet in C. Hofmanns Handbuch für Papierfabrikation II. Auflage S. 1474 und 1492, D. R. P. No. 68168, in der Papierzeitung v. C. Hofmann Jg. 1885 und 1894 Nr. 80/84, in M. Schubert's Cellulosefabrikation Berlin, Krayn, 1897 S. 56/62 u. a. a. O. eine ausgiebige Litteratur darüber.

Kellner wandte abweichend von Mitscherlich ein Sublimatorium, d. h. mit Ziegelstücken, Basaltsteinen und Koks gefüllte Kammern an und trieb das von sublimiertem Schwefel befreite Gas mittels Dampfstrahlgebläse durch einen aus horizontalen in Wasser liegenden Bleirohren bestehenden Kühler in die Türme.

Kellner hat zwei bis sechs Türme angewendet.

Verfasser sah in Oesterreich eine unter Benutzung der Kellner'schen Idee durchgeführte Lösungsbereitungsanlage mit sechs Türmen, jeder 1,4 m l. Durchm., 5¾ m hoch; fünf dieser Türme waren mit Kalkstein gefüllt. Die vier ersten Türme standen über dem Vorratsbassin für starke Kochlösung, die zwei letzten über dem für schwache Lösung. Das Ofengas trat unter dem Rost des Turmes I ein, oben unter dem hermetisch verschlossenen Doppeldeckel aus, wurde durch Tonrohre unter den Rost des zweiten Turmes u. s. f. bis unten in den letzten Turm geleitet und aus diesem oben abgesaugt.

Zwischen die Böden der Doppeldeckel der Türme I bis V wurde schwache Lösung aus dem Schwachlösungs-Vorratsbassin gepumpt, in Turm VI tritt frisches Wasser ein. Durch viele über die unteren Böden der Turmdeckel verteilte kurze Rohrstutzen träufelt die Schwachlösung auf die Kalksteine; in gleicher Weise wird das Frischwasser im sechsten Turme als Regen verteilt. Die von den ersten 4 Türmen ablaufenden Flüssigkeiten geben die in der Zusammensetzung ziemlich gleichbleibenden Kochlösungen, die Flüssigkeiten aus Turm 5 und 6 bilden die Schwachlösungen.

Die von den Kochern abgestossenen Gase wurden in der beschriebenen Anlage durch eine im fliessenden Wasser liegende Bleikühlschlange von etwa 50 m Länge. 200 mm Weite, also von etwa 3,2 qm Oberfläche teilweise kondensiert. Die kondensierte Flüssigkeit mit den rückständigen Gasen leitet man in ein stehendes zylindrisches Gefäss, in welchem Flüssigkeit und Gase sich trennen. Die Flüssigkeit oder Lösung fliesst in das Lösungs-Vorratsbassin, wird also direkt zum Kochen wiederverwendet. Die Gase aber werden behufs Absorption wieder in die Türme geleitet, so dass ein Verlust an SO_2 dadurch ganz ausgeschlossen erscheint.

Captain Ellis Vierturmapparat.

Herr Schilde berichtet dem Verfasser von der ausgezeichneten Ausbildung des Mehrturmapparates in Amerika durch Captain Ellis. Derselbe baut seine Türme aus 7,5 cm starken Bohlen in etwa 9,2 m Höhe, 5,1 m Länge und 1,37 m Breite. Die vier Schlote werden innen mit einer Pechlage und 2,5 cm dicken Brettern verkleidet.

Fig. 147 gibt eine Skizze dieser Einrichtung.

Die Gase werden auf dem Wege e d c b a durch diesen Vierturm gesaugt oder gedrückt. Wasser oder Schwachlösung tritt bei A ein, wird teilweise durch die Saug- und Druckpumpen P zur Zirkulation in den eigenen Kammern gezwungen, indem z. B. die Pumpe P_1 bei s_1 die Lösung entnimmt und nach t_1 drückt, wo sie oben

Digitized by Google

durch eine entsprechende Einrichtung über die Kalksteine oder den Tuff verteilt wird. Ein anderer Teil der Flüssigkeit tritt durch die Oeffnungen i von Kammer zu Kammer (I bis IV). Bei B tritt die konzentrierte Lösung aus und sammelt sich im Vorratsbassin für die Kochlösung.

Man soll in solchem Vierturmapparat die 4 pCt. SO_2 Lösung für 18 t tr. Stoff täglich gewinnen können. Das wäre eine nochmals doppelt so hohe Leistung des vorbeschriebenen amerikanischen Einzelturmes Fig. 146.

Nach der Erfahrung, die man im praktischen Betriebe mit den Turmbetrieben gemacht hat, ist man bei Anwendung künstlichen Zuges in den Einzel- und Mehrtürmen entschieden besser daran, als mit den ursprünglich von Mitscherlich eingeführten, wo man mehr von den Witterungsverhältnissen zu leiden hat.

Nach den günstigen Erfahrungen, die man in Oesterreich, Weissenborn bei Freiberg i. Sa. und Amerika mit Mehrtürmen bei Vermeidung grosser Höhen erzielt hat, kommt man zu dem Resultat, dass diese schon deshalb vorzuziehen sind, weil sie den Stürmen besseren Widerstand entgegen setzen und bei jeder Witterung gleichmässige Lösung liefern. Freilich ist zu ihrem Betriebe Saugung oder Pressung der Gase anzuwenden.

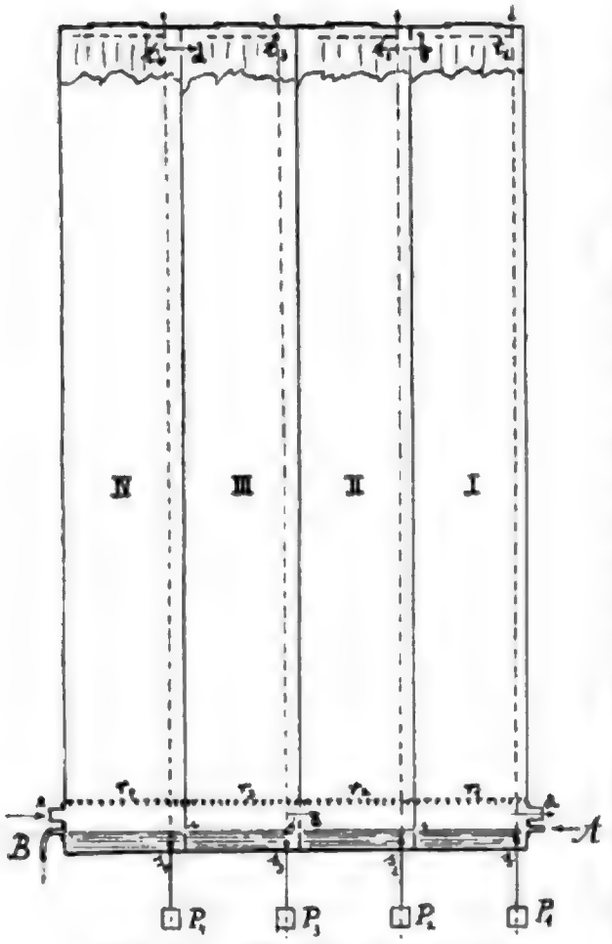


Fig. 147. Ellis Mehrturmapparat.

Bottich-Apparate.

Der vorgenannte Dr. Karl Kellner hat statt der Türme auch entweder neben- oder übereinanderstehende Bottiche benützt, die mit Kalkstein gefüllt und durch Rohrleitungen mit einander so verbunden sind, dass das Gas einerseits und die Lauge andrerseits im Gegenstrom zirkulieren.

Die Verhältnisse sind so gewählt, dass die Lösungen soweit konzentriert werden, dass sie sich zur Kochung des Holzes eignen.

Man hat versucht, diesen Apparat als eine Art Mitscherlich-Turm zu erklären.

Der parteilose Sachverständige muss sich ja wundern, dass in der so vorzüglich redigierten Muspratt, Chemie bearb. v. Stohmann und Kerl VI, S. 1741 das den Laien irreführende Urteil zu lesen ist:

»Das Verfahren von Kellner unterscheidet sich in seinen Grundzügen wenig von dem Mitscherlich'schen,«* aber schon: in der nächsten Spalte 1742 heisst es »Die Absorptionstürme Kellners unterscheiden sich von den Mitscherlich'schen nur insofern, als zwei oder mehrere Türme, die unter einander verbunden sind, benutzt werden Oder bei einer anderen Form der Absorptionsvorrichtung werden die Gase in ein System von untereinander verbundenen und mit Kalk oder Dolomit gefüllten Bottichen getrieben.«

Hier ist also nicht nur die andere Form, sondern auch das Durchtreiben der Gase zugegeben.

*) Hier hätte geschichtlich richtig stehen müssen „von dem Tilghman'schen".

Digitized by Google

Ehe nun näher auf die augenfälligen Unterschiede zwischen Turm- und Bottichsystem eingegangen wird, sei zunächst eine Beschreibung des Fig. 148/49 dargestellten Kellner'schen Bottichapparates gegeben.

Es sind 5 Bottiche A_1, A_2, A_3, A_4 und B terrassenförmig übereinander angeordnet. Die Bottiche A sind genau gleich gross und gleich armiert. Auf falschem Rostboden r ruht eine Kalksteinschicht, zwischen dem Boden und Rost befindet sich eine Bleirohrschlange mit feinen Löchern zur Verteilung durchtretender Gase. Der fünfte Bottich B ist kleiner, hat keinen falschen Boden und nur ein Eintrittsrohr a mit durchlöcherter Bleirohrschlange am Boden, in welche das in Schwefel- oder Kiesöfen entwickelte gekühlte und gereinigte Gas mittelst eines Kompressors eingetrieben wird. Die oberen Boden der 4 Bottiche B, A_4, A_3 und A_2 haben die gleichgestalteten U-Rohre t, um die Gase vom untersten Bottich in das Schlangenrohr unter den Rost r des Bottichs A_4 zu leiten, ebenso die Gase von A_4 oben unter den Rost r des Bottichs A_3 u. s. f., das in A_1 noch übrig bleibende Gas entweicht durch das Rohr b des oberen Bodens in die Atmosphäre. Durch das Rohr w im oberen Boden des Bottichs A_1 wird Wasser oder Schwachlösung eingepumpt. Die hier eingeführte Flüssigkeit tritt durch Rohr und einstellbare Hähne h von A_1 nach A_2 etc. und schliesslich von A_4 nach B über, um als genügend konzentrierte doppeltschwefligsaure Kalklösung aus B durch einen Lösungsmesser P zu gehen und in das Vorratsbassin für Kochlösung abzufliessen. Wasserstände s an jedem Bottich ermöglichen die Einhaltung richtiger Flüssigkeitshöhen in den Bottichen, Mannlöcher aus Hartblei die Füllung und Reinigung der Bottiche.

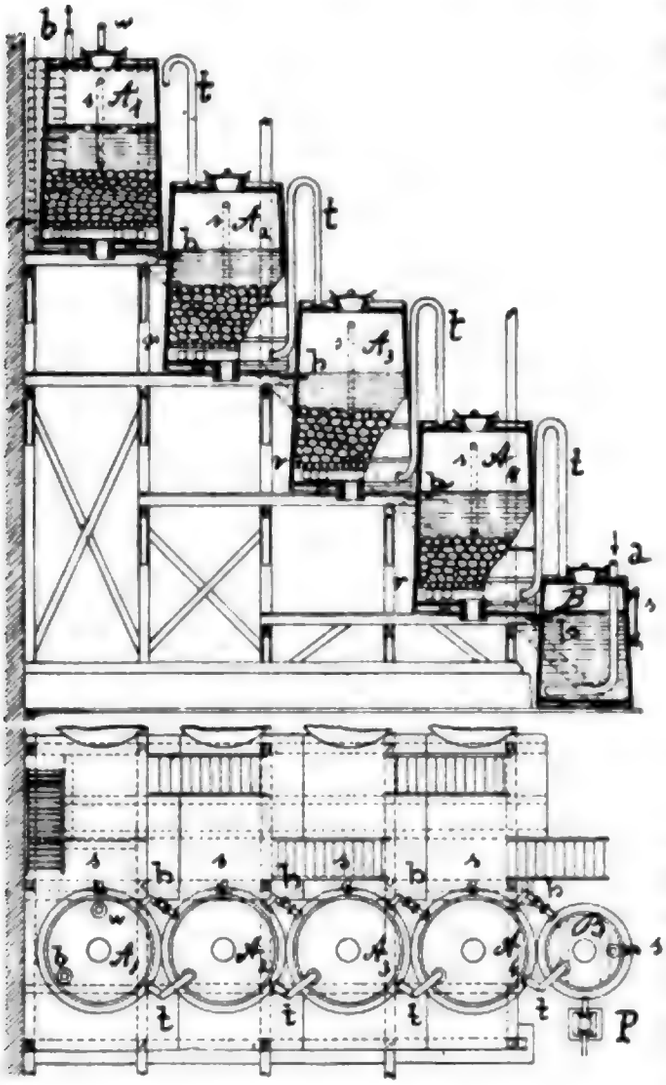


Fig. 148 und 149. Dr. K. Kellner. Bottichapparat.

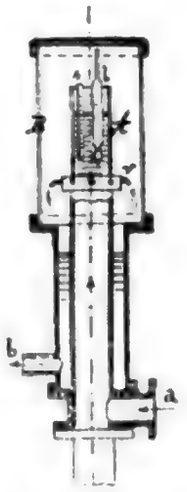


Fig. 150. Dr. Kellners Lösungsmesser.

Sehr sinnreich ist der Kellner'sche Lösungsmesser Fig. 149 bei P angebracht und Fig. 150 in Skizze veranschaulicht. Von a dringt die fertige Lösung vom letzten Bottich B des Bottichapparates in das mittlere Rohr des Lösungsmessers; dieses Mittelrohr endet in einem Ring r, der Ansätze r zum Ausfliessen der Lösung hat und in welchen ein Glasrohr A eingekittet ist. Das Mittelrohr ist unten von

Digitized by Google

einem äusseren Rohrstück mit dem Abflussstutzen b umgeben und trägt auf seinem oberen Flansch einen Rand zur Aufnahme eines zweiten Glasrohres B, welches oben durch Deckel abgedeckt ist. In der Flüssigkeit im Glasteil des Mittelrohres schwimmt ein Aräometer l zum Ablesen der Lösungsstärke,* ferner hängt am Rande eine Skala s, die den Ueberdruck in cm ablesen und auf Grund einer empirischen Tabelle die Menge der pro Minute oder Stunde durchfliessenden Lösung bestimmen lässt.

Prüfen wir diese von Kellner eingeführten Bottichapparate auf deren Aehnlichkeit mit den Türmen, so schliessen erstere sich an die seit Alters, jedenfalls viel vor den Türmen benutzten Anreicherungsapparate der chemischen Industrie an, sie erinnern an den S. 287 beschriebenen Gerland'schen Apparat nach dem englischen Patent 1863 und haben nur das mit dem Mitscherlich-Turm gemein, dass man eben doppeltschwefligsaure Kalklösungen, aber diese im Gegensatz zum Turmbetrieb mit Leichtigkeit freie SO_2-reicher, herstellt.

Die Form beider Einrichtungen hat keine Aehnlichkeit mehr, wie jeder Laie bei Vergleich der Fig. 140 und Fig. 148/149 erkennen kann. Die Vorgänge im Turm und Bottichapparat unterscheiden sich wesentlich. Im Turm sind schwach benetzte Kalk- resp. Tuffstücke mit dem unter geringem Druck durch den vertikalen Turm ziehenden Gase in Berührung. Am Bottichapparate unterscheiden wir einen Anreicherungsbottich B Fig. 148/49, in welchem die Kalksteine ganz fehlen, in den übrigen Bottichen A_1 bis A_4 liegen die Kalkstücke vollständig in der Flüssigkeit, die Gase werden durch einen Kompressor stossweise in perlförmigen Reihen zwischen den Steinen durch die sie umgebende Flüssigkeit gedrückt, oder mittels Pumpe durchgesaugt; es vollzieht sich also in beiden Einrichtungen ein wesentlich verschiedener physikalisch-chemischer Vorgang mit einem wirtschaftlich günstigeren Effekt.

Im Turm findet eine Absorption der SO_2 an den von Wasser benetzten Steinflächen, im Kellner-Bottich eine Massenabsorption der SO_2 in Wasser statt.

Hierüber war übrigens schon früher S. 119 gesprochen.

Man ist bei Benutzung des Kellner'schen Bottichapparates vollständig unabhängig vom Wetter, hat den Apparat gewöhnlich unter Dach und Fach, braucht daher Stürme und Unwetter nicht zu fürchten.

Die beim Betriebe oben offener Türme u. U. nicht ausgeschlossenen Verluste an SO_2 in die Luft lassen sich beim Bottichapparat viel leichter kontrollieren und vermeiden.

Man kann auch mit dem Bottichapparat durch Aenderung in der Kalksteinfüllung und durch Verändern der Durchgangsgeschwindigkeit der Lösungen und der Gase durch die Bottiche die Menge und Zusammensetzung der Lösungen leicht verändern.

Reinigung der Gase von Schwefelsäure.

Bei Herstellung der Gase war S. 310 die Reinigung derselben von SO_3 mittels Eisenspänen erwähnt; die dort beschriebene Befreiung von SO_3 wird von vielen Chemikern angezweifelt, ja man glaubt, dass durch erstmalige Bildung von Eisenoxyd und Reduktion desselben in Eisenoxydul das Uebel nur noch verschlimmert und noch mehr SO_2 in SO_3 übergeführt werde. Wolesky*) schlägt daher statt Eisen Kupfer vor. Einfacher ist es, die Ofengase einfach in Wasser zu waschen, man presst oder saugt das Gas durch einen Wasserbottich. Das Wasser reichert sich allmählich mit Schwefelsäure (bis zu etwa 40° Bé) an.

*) allerdings nur aräometrisch, was nach dem heutigen Stande der Betriebspraxis nicht mehr genügt, aber doch auch wesentliche Aenderungen der Lösungszusammensetzung erkennen lässt.

*) C. Hofmann. Handbuch der Papierfabrikation, II. Auflage S. 1473.

Digitized by Google

Kammerapparate.

Statt der Kalksteine, welche in den Türmen angewendet werden und die Kellner in seinem Apparate benützt, hat man auch Kalkmilch angewendet.

W. Flodquist in Gothenburg (Schweden) hat das Verdienst, eine sehr einfache Einrichtung erfunden, ausgebildet und in die Praxis eingeführt zu haben, die eine gute gleichmässige Lösung herstellen lässt. Herr Professor Dr. P. Klason-Stockholm sagt über das »Kammersystem für Säuredarstellung«*) vom Papiermeister Flodquist in Mölndal bei Gothenburg, es sei das einzige System, welches nach seiner Meinung sich dauernd lebensfähig erweisen würde.

Flodquist wendet bis zu 10 in gleicher Höhe gemauerte geschlossene Kammern an, die zu $^3/_4$ mit Kalkmilch gefüllt sind, das SO_2-Gas wird durch einen Exhaustor vom Ofen durch sämtliche Kammern durchgesaugt. Jede Kammer hat zu dem Behufe eine von der Decke bis nahe an den Boden reichende Scheidewand, so dass das Gas gezwungen ist, von jeder Scheidewand aus unten in die Kammerflüssigkeit tretend, die ganze Flüssigkeitssäule zu durchstreichen. Frische Kalkmilch tritt in der letzten Kammer zu und tritt selbsttätig von Kammer zu Kammer, das SO_2-Gas wird im Gegenstrom durch die Kammern gesaugt. In der für die Kalkmilch letzten, für das Gas ersten Kammer läuft die Lösung in gewünschter Stärke ab.

Dougall-Bottichapparate.

Ein diesem Kammersystem ganz ähnliches Verfahren ist 1885 dem Engländer Dougall in Amerika unter Patent-Nr. 311595 patentiert.**) Er nimmt statt der Kammern drei oder mehr auf gleicher Höhe stehende geschlossene Bottiche, in denen sich Kalkmilch befindet, welche durch Rührwerke in Bewegung erhalten wird. Atmosphärische Luft wird mittelst eines Gebläses durch die Schwefel- oder Kiesöfen gedrückt und das SO_2-Gas unter Druck mittels Rohrleitung, welche unter dem Flüssigkeitsspiegel des ersten Bottichs mündet, gedrückt; von dem ersten Bottich wird das übrigbleibende Gas weiter durch entsprechende Rohre in die Flüssigkeiten des zweiten und dann des dritten Bottichs gepresst, um von SO_2 so gut wie befreit durch ein offenes Rohr des Deckels des dritten Apparates ins Freie zu strömen.

Dieses Durchdrücken des Gases wird solange fortgesetzt, bis im ersten Apparat die Lösung stark genug ist, dann wird das Durchtreiben des Gasstromes unterbrochen, die Lösung aus Bottich 1 abgelassen und, nachdem dies geschehen ist, werden die 3 Bottiche durch Hähne und Verbindungsstutzen über dem oberen Boden in Kommunikation gesetzt und im letzten dritten Bottich so viel Kalkmilch nachgegeben, bis alle drei Bottiche soweit gefüllt sind, dass die Einleitungs- resp. Ueberleitungsrohre vom Ofen resp. von den vorhandenen Bottichen wieder genügend tief in die Flüssigkeit tauchen.

Nun werden die Kommunikationswege der Flüssigkeiten in den Bottichen wieder geschlossen, der Luftkompressor wieder in Tätigkeit gesetzt und die neue Sättigung einer weiteren Portion Lösung im ersten Bottich findet ihren Fortgang.

Dougall arbeitet also mit seinem Apparate periodisch. Statt Luft durch die Oefen zu drücken, kann man selbstverständlich auch die Abgase vom letzten Apparate absaugen.

E. Partington-Apparat.

Edward Partington hat einen Apparat konstruiert und patentieren lassen, der drei Bottiche in terrassenförmiger Aufstellung zeigt. Die SO_2-Gase und -Flüssigkeiten gehen im Gegenstromprinzip, das erstere von unten nach oben, die letzteren

*) Wochenblatt, Jg. 1900 S. 2247.

**) Nähere Beschreibungen und Skizzen der Einrichtungen finden sich in dem amerikanischen Patentblatt, in Hofmanns Papierzeitung Jg. 1885 S. 801 und Max Schubert, Cellulosefabrikation II. Aufl. Krayn Berlin 1897 S. 67.

Digitized by Google

von oben nach unten durch den Apparat. Am unteren Bottich wird die fertige Lösung kontinuierlich abgelassen. Partington verwendet wie Dougall Rührwerke zur mässigen Bewegung der Flüssigkeit.

Ernst Porak's Apparat.

Statt der drei nebeneinander, auf gleicher Höhe stehenden Kalkmilch- und Absorptions-Bottiche kommt Ernst Porak mit zwei solchen Gefässen aus. Einem in Dingler's polyt. Journal Jahrgang 1897 Nr. 7 und 8 erschienenen Aufsatz des Herrn Professor Dr. A. Harpf in Przibram, Böhmen, über seine Beobachtungen an einem solchen Apparate in Moldaumühl (Böhmen) entnehme ich mit gütiger Erlaubnis des Autors folgende Einzelheiten.

Fig. 151 gibt einen Aufrissschnitt der kompletten Einrichtung. A ist ein Schwefelofen aus Schmiedeisenblech mit einem 8 mm dicken Einsatz aus Schmiedeisenblech, der Zwischenraum zwischen Aussen- und Einsatzblech ist mit Sand gefüllt; durch Abschrauben des Deckels kann der Einsatz jederzeit herausgenommen und ausgewechselt werden. Bei 1,84 qm Brennfläche kann man bei richtigem Zuge in 24 Stunden 1000 kg Schwefel (à Stunde also 41⅔ kg) verbrennen. Das sich entwickelnde Gas wird bereits im Ofen durch ein von dem wagrechten Deckel und den Seitenwänden gebildetes Bassin, in welches Wasser tritt und abfliesst, gekühlt.

Moldaumühl benutzte teils regenerierten Sodafabrik-Schwefel von Aussig und sizilianischen IIa vantaggiata Rohschwefel, welche Sorten bei Prüfung 0,023 resp. 0,021 pCt. Asche aufwiesen.

Das schmiedeiserne Rohr B von 150 mm l. Durchmesser und 2 mm Wandstärke führt das Gas in einen Kühler C aus 9 Bleirohren von 150 mm l. Durchmesser und 5 mm Wandstärke bestehend, welche in zwei Reihen in einem 4000 mm langen, 1600 mm breiten, 720 mm hohen Holzkasten angeordnet sind. Die neun Rohre gehen durch die Seitenwände des Kastens und sind an den Enden mit Holzstopfen verschlossen, die Verbindungsstutzen der Rohre untereinander befinden sich innerhalb des Kastens. Die Kühlfläche berechnet sich auf etwa 19 qm. — In den Kühlkasten lief Wasser von etwa 14° C ein und floss mit etwa 17° C ab. Die hölzernen Verschlussstopfen gestatten eine bequeme Reinigung der Rohre.

Die gekühlten Gase werden durch das Hartblei-Rohr I, von 100 mm l. Weite und 5 mm Wandstärke, mittels eines Wasserstrahlgebläses S von 70 mm Düsenweite angesaugt. Das Wasser (resp. die Flüssigkeit) zum Betriebe des Gebläses S wird durch die Pumpe E aus dem Bottich G entnommen und mittels 110 mm l. Durchm. Rohr F_1 nach S befördert. Gas und Flüssigkeit werden durch das Fallrohr F_2 von 150 mm l. Weite in den Bottich

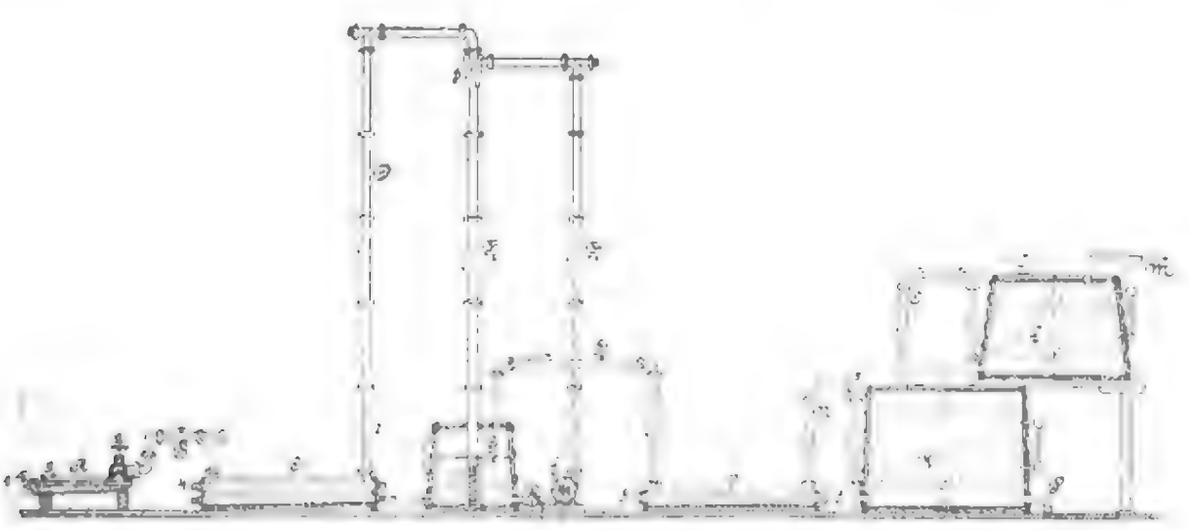


Fig. 151. Ernst Porak's Lösungsbereitungs-Apparat.

Digitized by Google

zurückgeführt. F_2 muss in die Flüssigkeit von G eintauchen, wodurch das Gas gleichzeitig gewaschen wird. Der Bottich ist aus 50 mm starken, gesunden Holzdauben gefertigt und misst 2,1 m l. Durchm. unten, 1,8 m l. Durchm. oben und ist 1,8 m l. hoch; er besitzt links in der Mitte ein Flüssigkeitsstandglas, unten einen Ablass, resp. Reinigungshahn, rechts unten einen Hartbleischieber für Durchgang und Abschluss der Flüssigkeit aus G nach der Pumpe E. Durch die Wirkung der bei 10 m Druckhöhe 500 Umdrehungen machenden Pumpe E und des Wasserstrahlgebläses S wird in G Druck erzeugt, dadurch wird das gewaschene Gas durch das Hartbleirohr H von 100 mm l. Durchm. und 5 mm Wdst. in einen zweiten Kühler J (etwa halbe Kühlfläche von C) getrieben, von wo es durch Uebertrittsrohr N in einen mit 25 cbm Kalkmilch gefüllten Bottich von 30 cbm Inhalt, von diesem wieder durch Uebertrittsrohr O nach Bottich L gleicher Grösse und gleichen Inhalts tritt. Das bei M ins Freie tretende Gas besteht aus nicht absorbierbarem Stickstoff und Sauerstoff.

Das Gehäuse und das Treibrad der Zentrifugalpumpe E besteht aus einer Hartbleilegierung, die Welle ist aus Stahl gefertigt und, soweit sie in der Pumpe steckt, mit Bronzemantel umkleidet. Bei 700 Umdrehungen und 10 m Druckhöhe soll sie 1200 l pro Minute heben und 5,3 PS. zum Betriebe erfordern. Es stellte sich später heraus, dass 7 m Druckhöhe für den Betrieb vollkommen genügt, und sie würde dann bei sonst gleichen Umständen nur 3,7 PS. zum Betriebe nötig haben.

Da im zweiten Kühler J etwas Druck herrscht, so wurde vorgezogen, die Uebergänge von Rohr zu Rohr durch gebogene Hartbleirohre aussen (5) zu schaffen.

Die von Harpf beobachteten Temperaturverhältnisse waren folgende:

In B knapp über Kühler C 360° C
ohne Kühlung des Ofens

	ohne Kühlung	mit Kühlung des Ofens
in Rohr D, bei Punkt I	23,5° C	10° C
in Rohr H, knapp vor J	29,0° C	—
in Rohr N, bei Punkt II	21,0° C	5,5° C

Dabei wird der Bottich G mit kaltem Wasser beschickt; dasselbe hat nach dreistündigem Betriebe, nach welcher Zeit es wieder erneuert wird, folgende Bestandteile in 100 ccm enthalten:

Probe	I	II
SO_2	1,344 g	0,704 g
SO_3	0,100 „	0,098 „
Flugasche	0,0154„	0,00075„

Schwefelblumen waren vorhanden, wurden jedoch nicht bestimmt. Dieses Wasser kann in der Zellstofffabrikation (event. nach Filtration durch Kies und Sand) Mitverwendung finden.

Die beiden Lösungsbottiche K und L sind aus 75 mm starken Lärchenholzdauben solide gebaut und je mit sechs Eisenreifen zusammengehalten; sie haben 3650/3850 mm l. Durchm. und 2700 l. Höhe, haben, wie schon erwähnt, 30 cbm Inhalt und werden mit 25 cbm Kalkmilch gefüllt, mittels Schnecke und Schneckenrad wird ein aus Holz gebauter Rührer mit bronzeverkleideter Welle 2—3mal pro Minute umgedreht. Standgläser ermöglichen die Erkennung des Flüssigkeitsstandes. Da diese Bottiche dicht gegen inneren Druck sein müssen, geht die stehende Rührwelle oben durch eine entsprechende Bronzestopfbüchse, unten geht sie auf Bronzezapfen in einem bronzenen Stützlager. Die gekühlten Gase gehen von N eingeleitet durch die Flüssigkeit des Bottichs K. und dann durch O nach L. wo alle SO_2 absobiert wird und aus M nur SO_2freie Gase austreten.

Der Betrieb dieses Apparates ist periodisch. Man treibt solange Gas durch die Bottiche, bis die am Standglase des Bottichs K entnommene Lösung die gewünschte Stärke hat, stellt die Pumpe E

Digitized by Google

ab und lässt die Lösung durch einen Hahn P in ein Vorratsbassin abfliessen. Darauf wird die bereits SO_2 enthaltende Lösung von L nach K durch ein nicht mitgezeichnetes Rohr abgelassen, L wieder mit neuer Kalkmilch gefüllt und die Pumpe E wieder in Gang gesetzt; dabei ist darauf zu sehen, dass der Schwefel im Ofen wieder in Brand kommt.

Die Kalkmilch muss kalt in den Bottich L kommen. Der gebrannte Kalk wird daher vorher in grossen Gruben gelöscht, abkühlen gelassen, dann mit Wasser verdünnt und die Milch über einen Sandfang und durch eine Waschtrommel geleitet.

Nach Harpfs Analyse enthielt eine länger an der Luft gelegene Probe des gebrannten Kalkes

27,45 pCt. Glühverlust (CO_2 und H_2O)
0,09 „ Al_2O_3
7,25 „ Mg O
65,51 „ Ca O
Spuren von Fe_2O_3 und SiO_2.

Die Reinheit des Kalkes in Bezug auf Eisen ist für die Zellstofffabrikation von hohem Wert.

Harpf und die Beamten in Moldaumühl haben gelegentlich die Gase in den Saug- und Druckleitungen untersucht und
in der Saugleitung 5,58—9,6 Vol.-pCt. SO_2,
in der Druckleitung 12,8—23,7 „ „ SO_2
konstatiert.

Da nun (wie auch früher S. 308 ausgeführt) der theoretische Maximalgehalt bei 0° und 760 mm Luftdruck beim Verbrennen von Schwefel an der Luft nur 20,99 Vol.-pCt. beträgt, so erklärt sich der hohe Prozentgehalt in der Druckleitung einfach daher, dass das geprüfte Gasgemenge sich unter Ueberdruck befindet.

Harpf beurteilt in seiner Arbeit den Porak-Apparat, wie er betont, vom praktischen Standpunkte aus und sagt wörtlich:

> In der Saugleitung herrscht Depression; der Zug ist ein kräftiger, ein Ausschlagen des Gases zur Ofentür wird vermieden, die Verbrennung ist vollständig und Sublimation bei regelmässigem Betrieb fast ausgeschlossen.
>
> Insbesondere technisch wichtig aber ist es, dass das Gas unter Ueberdruck in die Kalkmilch eingepresst wird, dass wir folglich in der Druckleitung, wie die Analysen zeigen, in einem kleinen Volumen Gasgemenge einen sehr grossen Gehalt an Schwefeldioxyd bekommen, was als eine Folge der sinnreichen Einschaltung von Druckbottich G, Pumpe E und Injektor S zwischen Schwefelofen und Absorptionsgefäss zu betrachten ist. Infolge der doppelten Kühlung und Komprimierung nehmen die Gase ein kleines Volumen ein, sind sehr konzentriert und werden daher, wie bekannt, bedeutend besser absorbiert als dünnes Gas, was sowohl für die Darstellung der Sulfitlaugen als auch für alle anderen Zwecke, wo SO_2 in Flüssigkeiten gelöst werden soll, von grossem Werte ist. Damit ist mein Urteil über den neuen Apparat im wesentlichen bereits gegeben.
>
> Weitere Merkmale desselben sind:
>
> Die Flüssigkeit, welche mit SO_2 behandelt werden soll, wird nur sehr wenig bewegt, kann aber, wenn gewünscht, vollkommen ruhig stehen; ein Auspeitschen bereits gelöster schwefliger Säure findet somit nicht statt. Kompressoren, sowie Ventilatoren, welche ersteren teurer sind, während die letzteren, da sie ihrer Grösse wegen aus Eisen gemacht werden müssen, sehr bald zerfressen sind, werden hier gänzlich vermieden; ebenso Dampfinjektoren, welche das Gas zu sehr erwärmen. Man arbeitet mit gewaschenen, aschenfreien, reinen Gasen, der Kraftbedarf ist gering, die Bedienung einfach.
>
> Der Apparat ist daher auch billiger als viele andere Konstruktionen, da er ja ausser der Pumpe und dem Schwefelofen nur aus Bleiröhren und Holzbottichen besteht. Drei solche Apparate arbeiten gegenwärtig in Moldaumühl und es erzeugt jeder in 24 Stunden 40-50 cbm doppeltschwefligsaure Kalklauge von 5 bis 6° Bé., d. i. mit 3,5 bis 4 Proz. Gesamt-SO_2; die Kosten eines solchen Apparates stellen sich samt Lizenz und Montierung auf 5000 fl ö. W. Es ist selbstverständlich, dass der Apparat auch je nach der Art des Betriebes grössere Mengen verdünnter Laugen liefert, andererseits aber auch stärkere Laugen erzeugen kann, falls solche gewünscht werden."

Harpf schliesst seine Beurteilung nach Besprechung einiger ähnlicher, aber misslungener Konstruktionen mit den Worten:

> Porak benutzt die Flüssigkeit in seinem Druckbottich G erstens zum Transport der Gase, also zum Betrieb des Injektors S mittels der Pumpe E, zum Ansaugen und Weiterdrücken, und zweitens gleichzeitig zum Waschen der

Digitized by Google

Gase, — und leitet dieselben dann erst in einem hochkonzentrierten ruhigen Strom in die zur eigentlichen Absorption bestimmten Gefässe; darin liegt vor allem, meiner Ansicht nach, sowohl die Neuheit als auch der technische Wert der Erfindung."

Die Wiedergewinnung der SO_2 in Moldaumühl wird nach Harpf so gehandhabt: Das Abgas der fünf Kocher, welche in 16 bis 24 Stunden bei einer Endtemperatur von 135—145° C. fertig gekocht werden, geht in einen Kühler und dann in einen grossen Holzbottich, in welchem sich etwas Wasser befindet und das Kondensationsprodukt, eine wässerige Lösung von schwefliger Säure, ansammelt, die von Zeit zu Zeit der fertigen Sulfitlösung zugeteilt wird. Das übrige nicht kondensierte Gas wird in die Lösungsbottiche Fig. 151 K und L langsam eingeleitet und vermehrt den Gehalt der Flüssigkeit an freier schwefliger Säure. Durch diese Wiedergewinnung erreicht die Fabrik Moldaumühl, wie unten nachgewiesen wird, eine grosse Ersparnis an S oder SO_2.

Sehr wertvoll ist die Mitteilung einer Tabelle in Harpfs Publikation über 29-Monate-Betrieb der Moldaumühl. Nach titrimetrischen Bestimmungen hatte die für den Betrieb benötigte erzeugte Kochlösung 3,556 pCt. Gesamt-SO und etwas mehr als 1 pCt. Calciumoxyd enthalten.

1 cbm Lösung enthielt demnach 17,78 kg Schwefel, der in der Betriebszeit auf 1 cbm Lösung verbrannte Schwefel betrug aber nur 11,12 kg, es waren also 6,66 kg Schwefel durch die Wiedergewinnung zurückgewonnen, d. h. 37 Prozent des theoretisch notwendigen Quantums. Man erkennt daran den hohen Wert der Abgaswiedergewinnung, resp. den Nutzen für die Fabrikation.

Auf 100 kg lufttr. Stoff brauchte Moldaumühl nach der Fabrikationstabelle durchschnittlich:

0,45 Festmeter Holz
1150 l Lösung
12,62 kg Schwefel
11,17 kg gebrannten Kalk (Ca O).

Gewonnen wurde weicher, leicht bleichbarer Ritter-Kellner-Stoff.

Verfasser kann aus eigener dreijähriger Praxis diesen Zahlen folgendes einer kleineren, nach Mitscherlichs Verfahren arbeitenden Anlage gegenüberstellen.

Auf 100 kg lufttr. Stoff werden nach 30monatigen Betriebsergebnissen durchschnittlich verbraucht:

0,625 rm ∾ 0,43 Fm. Holz
810 l Lösung
14,47 kg Schwefel (bei unvollkommener Wiedergewinnung)
20,6 kg roher Tuff (entsprechend 12,73 Ca O)
56 kg Ia. Stein-Kohlen zum Kochen.

Es wurde harter Ia. Mitscherlichstoff erzeugt, aber nebenher auch IIa. und IIIa. aus den Aesten gewonnen und zur durchschnittlichen Berechnung auch die letzten Stoffe mitberücksichtigt.

Aus den weiter oben gedruckten Angaben des Herrn F. Schilde hält man in Amerika 12 kg Schwefelverbrauch auf 100 kg Stoff für anstrebenswert. Nach Mitteilung eines anderen mit den amerikanischen Verhältnissen vertrauten Herrn arbeiten dort sehr viele Fabriken mit 15 kg Schwefelverbrauch auf 100 kg Stoff. Vereinzelt braucht man noch mehr, bis 22 kg Schwefel auf 100 kg Stoff.

In der Litteratur ist andrerseits von einigen kontinentalen Anlagen 11 kg Schwefelverbrauch auf 100 kg lufttr. Stoff als erreicht bezeichnet worden.

[Dr. A. Frank's Apparat.

Dr. Frank-Charlottenburg hat bereits 1887 mit Recht auf die Erschwerung der Lösungsherstellung unter Anwendung von Kalkstein in Türmen und Bottichapparaten hingewiesen, dabei kritisiert er abfällig beim Turmbetrieb das Abhängigsein von der Witterung, an den Bottichapparaten die Notwendigkeit, einen Kompressor zum Durchtreiben der SO_2Gase anwenden zu müssen und hebt an beiden Apparaten die Uebelstände der allmählichen Vergipsung und Verschlammung hervor, welche zu einer unregelmässigen Zusammensetz-

Digitized by Google

ung der Lösungen und zu Betriebsunterbrechungen führen. Er gibt der Milch aus Aetzkalk den Vorzug, da von ihr die Aufnahme der SO_2 energischer und vollständiger geschehe und die Oxydation in SO_3 verringert werde, die Apparate kleiner würden, auch der Kalkgehalt der Lösung von vornherein bestimmt und leicht reguliert werden könne.

Er äusserte sich bei der Gelegenheit auch über die Nachteile des Durchsaugens des SO_2-Stromes. Ein Saugeejektor für Herstellung von 25—30 cbm Lösung braucht so viel Dampf, wie eine 30 PS Dampfmaschine. Ein zweiter Fehler der Durchsaugung ist, dass die Sättigung der Lösungen bei Unterdruck beschränkter ist als bei Ueberdruck. (Ein Glas Selterswasser verliert bei Unterdruck schnell seine Kohlensäure!)*

Dr. Frank arbeitet aus diesen Gründen mit Kalkmilch aus gelöschtem Aetzkalk mit Druck und hat bereits viele Lösungbereitungsanlagen im letzten Jahrzehnt ausführen lassen, die zu sehr guten Betriebsergebnissen führten. Auch ist der Apparat mehrfach nachgebaut.

Der Frank'sche Apparat und die Arbeitsweise mit demselben.**)

Es wird in einem ganz geschlossenen Eisenrohr mit flachgedrücktem Querschnitt, welches zwischen gusseisernen Kopfwänden eingesetzt und verdichtet und rings von Kühlwasser eines eisernen Wasserkastens umgeben ist, auf einer besonderen Einsatzpfanne Schwefel (bis zu 1500 kg in 24 Std.) unter leicht und sicher regulierbarer Luftzupressung mittelst einer Luftpumpe verbrannt. Die Gase sollen bis zu 15 pCt. SO_2 enthaltend erzielt werden können.

An den Ofen schliessen sich ein Vorkühler, ein Staubfänger, ein Schlangenkühler und ein kleiner Wascher an. Letzterer hält die geringen Mengen SO_2 zurück.

Die gekühlten und gereinigten Gase treten in eine Absorptionsbatterie, zunächst in einen grösseren geschlossenen Bottich mit verdünnter Lösung und passieren dann zwei kleinere Bottiche mit stärkerer Kalkmilch, die terrassenartig aufgestellt sind. Alle drei Bottiche haben Rührwerke. Der letzte, am höchsten stehende Bottich empfängt die starke frische Kalkmilch und die letzten Gase, er darf offen sein, da die letzten Spuren SO_2 hier sicher absorbiert werden. Der mittlere gleich grosse Bottich ist geschlossen, ist von gleicher Grösse des letzten und empfängt die Kalkmilch des letzten Bottichs, nachdem sein vorheriger Inhalt in den ersten grösseren Bottich abgeflossen war.

In dem ersten Bottich wird die Kalkmilch mit Wasser verdünnt. Es findet auch hier eine periodische Arbeit statt.

Es werden zwei Apparatgrössen gebaut. Der grössere Apparat liefert 20 cbm, der kleinere 10 cbm auf einmal. Und da die Arbeitsperiode inkl. aller Umfüll- und Nebenarbeiten nur 7 Stunden beansprucht, werden 54—60 resp. 30—35 cbm Lösung in 24 Stunden hergestellt werden können.

Es soll Sulfitlösung aus Kalk, Dolomit und reiner Magnesia bis zu 10° Bé mit viel freier SO_2 erzeugt werden können.

Dr. Frank leistet Garantie, dass von 100 kg 98prozentigem Schwefel 95 kg reiner Schwefel in die Lösungen übergeht. Bei J. Spiro & Söhne in Böhmisch Krummau u. in Kymmene-Bruk, wo u. a. Frank'sche Apparate eingeführt wurden, will man 96,8—97 kg

*) Wie unpraktisch es ist, mit Saugung zu arbeiten, ist am besten bei der Titration der Sulfitlösungen zu erkennen. Saugt man nämlich die zu untersuchende Lösung mit dem Munde in die Pipette, so erhält man einen merklich niedereren Gehalt an SO_2, als wenn man die Lösung durch Blasen in die Pipette aufsteigen lässt. Es entbindet sich schon bei dem geringen Unterdruck, der durch Saugen mit dem Munde hergestellt wird, ein Teil der freien SO_2 aus der Lösung. Aus diesem Grunde sind denn auch die mittels Durchsaugung der Gase durch die Kalkmilch hergestellten Lösungen stets viel SO_2-ärmer und verhältnismässig Kalk-reicher als die, welche unter Druck erzeugt werden. Es ist also theoretisch ganz verwerflich, mit Unterdruckapparaten Sulfitlösungen herzustellen.

**) Nach Max Schubert. Die Cellulosefabrikation II. Aufl. Berlin 1897. M. Krayn.

Digitized by Google

Schwefel auf 100 kg 98 prozentigen S in den Lösungen als 193,6—194 kg SO_2 nachgewiesen haben.

Dr. Frank zieht einen Vergleich:

Fabrikanlage	A	B
erzeugten Lösungen von	7°	5° Bé
mit Gesamt-SO_2	4,35 pCt.	3,254 pCt.
freie SO_2	2,35 „	2,382 „
gebund. SO_2	2,00 „	0,874 „
entspr. Kalk	1,75 „	0,764 „

Schwefelverbrauch á cbm Lösung ad A 23 kg, ad B 17 kg; B ersparte 6 kg Schwefel, was sich aus dem höheren Gehalt an freier SO_2 erklärt.

Aus gleichem Grunde hatte der Stoff der Anlage A auch 1,85 pCt., der der Anlage B nur 0,36 pCt. Asche.

Abgesehen von der direkten Gelderspamis an Schwefel á cbm 6 kg = 65 bis 70 Pfg. ist dem Fachmann genugsam bekannt und vorstehend des öfteren gesagt, dass die viel freie SO_2 enthaltenden Lösungen viele weitere Vorteile mit sich bringen: man kann mit der Lösung B besseres erzielen als mit der Lösung A und man hat es mit dem Frank'schen Apparat in der Hand, die Lösungen nach Wunsch herzustellen.

Die Herstellung von 50 cbm Lösung mit einer älteren Frank'schen Anlage kostete:

870 kg Schwefel á 100 kg M. 11.— loco Fabrik	M.	95,75
550 kg gebr. Kalk incl. Löschen á 100 kg M. 1.50 loco Fabrik	„	8,25
Arbeitslohn zwei Schichten á 2.50	„	5,—
Betriebskraft 5—6	„	6,—
200—300 l pro Min. Kühlwasser zu Heben, Schmiere, Beleuchtung	„	5,—
5 pCt. Zins, 10 pCt. Amortisation pro Tag	„	12,—
	M.	132.—

Oder 1 cbm Lösung (3,3% SO_2 1% CaO) kostete also M. 2.64.

Als Vorteile des Apparats werden aufgeführt:

1) Unabhängigkeit vom Wetter, leichte Regulierung des SO_2- und CaO-Gehaltes, Erreichung von bis 10° Bé-Lösungen;
2) Leichtes Unterbrechen und Wiederaufnehmen des Betriebes;
3) Geringe Betriebskraft;
4) Vollkommene Absorption der SO_2, und geringer Raumbedarf;
5) Ersparnis an Schwefel und Kalk, Vermeidung von Gips und Schlamm in den Apparaten;
6) Der Apparat ist solide, leicht übersichtlich und bequem zugänglich;
7) Der Apparat ermöglicht, die von den Kochern abgeblasene SO_2 auszunutzen;
8) Betriebsstörungen infolge Sublimation von Schwefel, Verstopfung von Röhren und jede Belästigung von Arbeitern und Nachbarschaft durch Entweichen von schwefliger Säure sind ausgeschlossen.

Herr Dr. Frank schreibt dem Verfasser auf geschehene Anfrage unterm 16. Nov. 1903: »Der Schwefelverbrauch (neueste Anlagen, die mit dieser Lösungs- und Wiedergewinnungseinrichtung ausgestattet sind) pro 100 kg trockene prima Cellulose stellt sich auf nicht ganz 10 kg und die Ausbeute pro Raummeter Holz auf 169 bis 170 kg. Mit 1 cbm Lösung werden 140 kg Cellulose erzielt. Die Lösung hat durchschnittlich 3,254 pCt. Gesamt-SO_2, davon 2,144 freie, 1,120 gebundene bei 0,980 pCt. Kalk.

Von zuverlässiger Seite erfuhr der Verfasser:

„Von den Frank'schen Laugenapparaten sind eine grosse Zahl — zumeist in Kombination mit der ebenfalls von Frank angegebenen Wiedergewinnung der schwefligen Säure aus den Kochlaugen — in Deutschland, Oesterreich, Russland, Schweden und Norwegen, sowie in den Vereinigten Staaten, in Kanada und in Japan ausgeführt und

Digitized by Google

in dauerndem Betriebe. Neben der durch volle Ausnützung des Schwefels herbeigeführten Ersparnis bieten sie den für einen gleichmässigen Betrieb schon wesentlichen Vorteil, die Laugengewinnung von klimatischen Einflüssen, Hitze oder Kälte ganz unabhängig zu machen. Die Apparate werden von der Maschinenfabrik A.-G. vormals Wagner & Co. in Coethen unter spezieller Kontrolle des Herrn Dr. Frank geliefert und prüft letzterer auch alle dabei zur Verwendung kommenden Rohmaterialien, wie Kalk, Schwefel und Schwefelkies."

In Deutschland baut auch die Sachsenburger Aktien-Maschinenfabrik und Eisengiesserei, Sachsenburg-Heldrungen (Kyffhäuser) Apparate, welche auf Benutzung von Kalkmilch basieren. Sie verwendet mit Dampf oder Riemen betriebene Luftpumpen eigener Konstruktion, treibt damit die Luft durch ihre (vorn S. 229 und 300 beschriebenen u. Figur 130—132 illustrierten) gusseisernen Schwefelbrenner, ferner durch auf dem Gegenstrom basierende Kühlapparate geringen Raumbedarfes, welche die Gase 4—6° C höher als das eintretende Kühlwasser temperiert in die einfachen hohen offenen Absorptionsapparate abgeben, und richtet Wiedergewinnung der SO_2 aus den Kocherdämpfen ein.

Diese Firma stellte dem Verfasser folgende Tabelle zur Verfügung, aus der der Fachmann wünschenswerte Aufschlüsse erhält. Aus den mitgegebenen Zeugnissen in- und ausländischer Zellstofffabriken ergibt sich die Zufriedenheit der Benutzer der Oefen und Kompressionspumpen sowohl wie der Anlagen überhaupt.

Lauge in 24Std. cbm	Verbrauch in 24 Std. Schwefel kg	Verbrauch in 24 Std. Kalk kg	Schwefel-Ofen Stück	Schwefel-Ofen No.	Luft-Kompressor Stück	Luft-Kompressor No.	Wind-Kessel Stück	Gegenstr.-Kühler Stück	Gegenstr.-Kühler No.	Absorption-Gefäss cbm'	Absorption-Gefäss Stück	Kalk Auflöser Stück	Kalk Pumpe Stück	Kraftbetrieb PS
400	7200	10000	10	5	2	7	2	10	3	28	5	2	2	66
300	5400	7500	8	5	2	6	2	8	3	25	4	2	2	40
200	3600	5000	6	5	1	7	1	6	3	25	3	2	2	33
150	2700	3750	4	5	1	6	1	4	3	25	2	1	1	20
100	1800	2500	3	5	1	6	1	3	3	20	2	1	1	13
75	1350	1875	2	5	1	5	1	2	3	25	1	1	1	10
50	900	1250	2	4	1	4	1	2	3	20	1	1	1	8
25	450	625	2	3	1	3	1	1	3	10	1	1	1	7

Der Güte des mehrgenannten Ingenieur F. Schilde, zur Zeit in Dresden, verdanken wir die Kenntnis der schon im »Wochenblatt für Papierfabrikation«, Jahrgang 1902 Nummer 40 Seite 2599 bis 2602, veröffentlichten in Amerika vielfach eingeführten Lösungsbereitungs-Apparate von Burgess und von Stebbins.

Burgess-Sulfitlösungs-Herstellungsapparat.

Das Burgess-System ist ein Dreibottichsystem, jedoch sind, wie unsere Figuren 152 und 153 zeigen, die drei Bottiche zu einem hohen Gefäss von (25' =) 7,613 m Höhe und (11' =) 3,349 m Durchmesser vereinigt. Zwei horizontale Böden bewirken die Dreiteilung.

Digitized by Google

Auf einem uns vorliegenden Prospektblatt wird dieser von der Portland Company in Portland-Maine gebaute Apparat als Kraft, Raum und Geld ersparend gerühmt.

Der Fabrikationsvorgang ist wie folgt beschrieben.

Die Kalkmilch wird in der obersten Abteilung bei e Fig. 152 eingeführt und fliesst durch die Ueberlaufröhre D in die mittlere Abteilung, von hier durch die Ueberlaufröhre E in die untere Abteilung. Bei A, einem Krümmer der oberen Abteilung, ist ein Rohr nach der Luftpumpe angeschlossen. Durch das Rohr B wird das Schwefligsäuregas aus den Schwefelbrennern, nachdem es Kühler passiert hat, in die Mitte der unteren Abteilung eingelassen. Für das Durchsaugen sorgt die Luftpumpe. Das Gas tritt durch den weiten Stutzen F in eine Verteilungshaube G, von der zwei längere (H) und zwei kürzere Gasverteilungsröhren (H_1 Fig. 154) das Gas in die Flüssigkeit treten lassen; an die langen Rohrstutzen H sind Bronzerührer S gehängt, welche ein Zubodensetzen der Kalkteile verhindern. Das in der unteren Abteilung nicht absorbierte Gas tritt durch weitere Stutzen F und die gleichen Verteiler-Rührer in den Mittel- und in den Oberraum. Die Mittelwelle J ist durch ein Ringspurlager K vom Träger L getragen und durch ein unteres Halslager V vor seitlichem Ausweichen geschützt. Die Welle mit den drei Verteiler-Rührern wird mittels oben angebrachter Kegelräder in Betrieb gesetzt. Durch das Ventil N fliesst die fertige Sulfitlösung aus der unteren Abteilung ab. Fig. 152 zeigt im oberen Boden ein Mannloch O. Fig. 153 lässt den Riemenantrieb, die Mannlöcher O für die mittlere und untere Abteilung und Flüssigkeits-Standgläser R für alle drei Abteilungen erkennen.

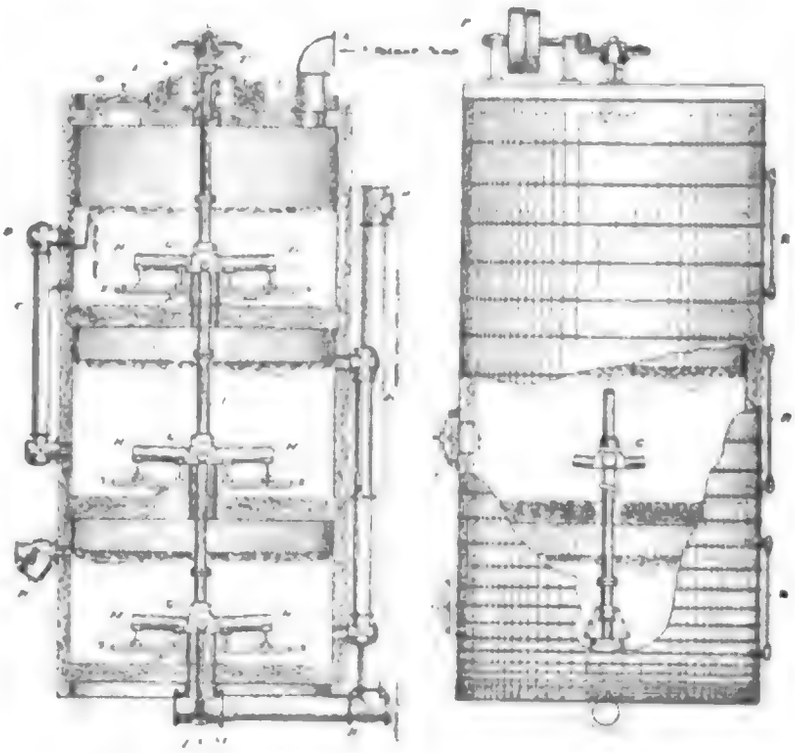


Fig. 152. Schnitt. Fig. 153. Ansicht.

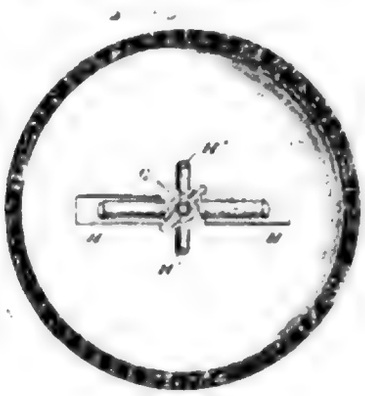


Fig. 154. Grundrissschnitt.

Die Burgessapparate werden für etwa 23 bis 92 t (à 1000 kg) Zellstoff-Tagesproduktion gebaut. Die oben angegebenen Dimensionen sind einem Apparate zugehörig, der Lauge für etwa 46 t Zellstoffproduktion pro Tag fertig stellen lässt.

Nach Mitteilungen unseres Freundes hat man für 100 t ≈ 92 deutsche t Tagesproduktion 2 dieser Apparate gebraucht, wobei 2 Luftpumpen von 610 mm Durchm. und 610 mm Hub mit 60 minutl. Umdrehungen arbeiteten.

Der amerikanische Prospekt besagt noch, dass die Bottiche aus Holz, alle Röhren, Wellen und Rührer aus Bronze

Digitized by Google

hergestellt sind, welche Materialien weder durch SO_2-haltige Gase noch durch die Lösungen angegriffen werden.

Die Apparate, welche Herr Schilde in Tätigkeit sah, waren seit 2 Jahren ohne jede Reparatur im Betriebe gewesen, brauchten nur geringe Antriebskraft und wenig Bedienung.

Fig. 155 verdeutlicht die oben bereits beschriebene Gaseinführung in die untere Bottichkammer, sie wiederholt sich (soweit über dem Boden liegend) am Boden der Mittel- und Oberkammer des Apparates.

Die bronzenen Gaszuführrohre von verschiedener Länge H und H_1 besitzen bei G eine glockenähnliche Erweiterung und sind mit einer Nabe auf der vertikalen Welle J festgekeilt.

Zwischen dem Gaseinströmstutzen F

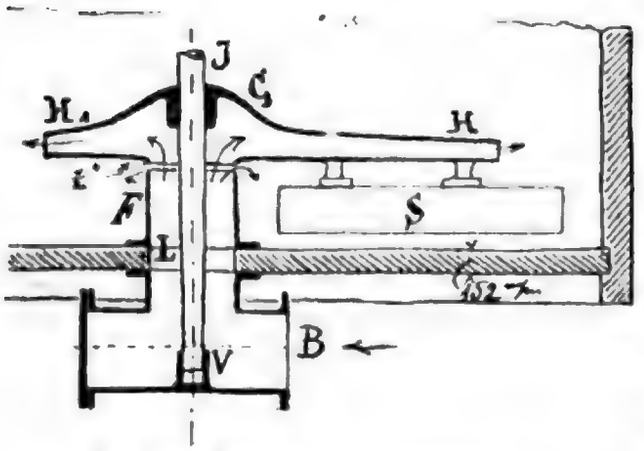


Fig. 155. Burgess Gaseinströmung.

und dem über F offenen hohlen Rührarm H bleibt ein 13 mm breiter Zwischenraum; das Gas tritt durch letzteren und durch die offenen Enden von H und H_1 in die Kalkmilch, die 2 langen Rohre H (Fig. 154) tragen die Rührschienen S. F befindet sich über den in die Kammerböden eingeschnittenen Löchern L. Der in Fig. 155 gezeichnete Boden der untersten Abteilung trägt den Einströmstutzen B für das Gas, in welchem die stehende Welle durch das an der Stutzenwand befestigte Stützlager V getragen wird

Nach Herrn Schilde ist es vorzuziehen, nur 2 Rohrenden (vielleicht die von H) offen zu lassen, die Rohrenden H_1 aber zu schliessen, um den 13 mm breiten Schlitz zwischen F und H besser offen zu halten und ein Rückdrücken von Lösungen zu verhindern.

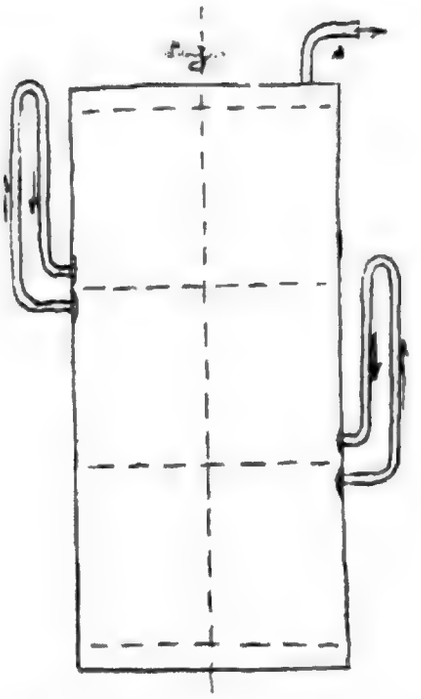


Fig. 156. F. Schildes Verbesserung.

Während des regelmässigen Betriebes halten sich diese Schlitze ohne Anstand offen, bei einem Stillstand ist aber unvermeidlich, dass die oberen noch wenig gesättigten Lösungen durch die Stutzen F in die nächst unteren Abteilungen laufen und die Lösungen in ihrer Zusammensetzung ungünstig beeinflussen. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, schlägt Herr Schilde vor, das in der unteren Kammer übrig bleibende Gas in die Mittelkammer und das in der Mittelkammer übrig bleibende Gas in die obere Kammer durch die auf Fig. 156 skizzierten Heberrohre, die mehrfach (statt einmal) angeordnet sein können, überzuführen. Dadurch ist ein Vermischen der dünneren mit den starken Lösungen bei Stillständen vermieden.

In der im Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1903 No. 32 u. 35, S. 2332/34 bezw. S. 2572 beschriebenen, seit 1900 im Betriebe befindlichen Sulfitstofffabrik der Oxford Paper Co. in Rumford Falls, Maine, V. St. v.

Digitized by Google

Nordamerika, welche täglich 81⅔ t (à 1000 kg) Sulfitzellstoff produziert, sind die vorbeschriebenen Burgess-Apparate in zufriedenstellender Tätigkeit.

Die ganze Lösungsbereitungsanlage ist in 4 aneinandergereihten Räumen von zusammen 40 × 30 m Bodenfläche neben der Kocherei untergebracht.

Raum 1 enthält unten das Schwefellager oben den gelöschten Kalkvorrat.

Im Raum 2 sind 7 Schwefelöfen von 0,915 mm Breite 3660 mm Länge und die Gaskühler untergebracht.

Im Raum 3 stehen drei Burgess Absorptionsapparate 3,35 m Durchm. 7,6 m Höhe, welche von 2 Luftpumpen, jede mit 2 doppelwirkenden Zylindern 610 Durchm. 610 Hub und n = 60, also

$$\frac{29{,}2 \,.\, 6{,}1 \,.\, 4 \,.\, 60 \,.\, 60}{1000} \backsim 2560$$ cbm Abgase pro Stunde bewältigen, bedient werden; in diesem Raum steht auch noch in dem Vakuum des Burgessapparates entsprechender Tiefe ein Empfangsbottich für die aus den Burgess-Apparaten ablaufende Lösung.

Im Raum 4 befinden sich 4 Vorratsbottiche in einer und 6 weitere Vorratsbottiche in einer zweiten Reihe, alle 10 Bottiche von etwa 3,5 m Durchm. sind aus Fichten- (hard pine) Holz gebaut.

Die ersten vier Bottiche sind Vorrats- und Wiedergewinnungsbottiche. In den ersten Bottich wird mittels einer Pumpe die Lösung aus dem Empfangsbottich gepumpt, alle 4 Bottiche nehmen aber auch noch die aus den Kochern abgestossenen Gase auf und sind mit 5 mm dickem Blei und 100 mm dicker Schicht aus Ziegeln, in Zement, Quarz und Wasserglas gelegt, bekleidet.

In jeden dieser Bottiche ragen zweizöllige, unten offene Kupferrohre bis ziemlich auf den Boden, durch welche die Abstossgase von den Kochern eingeblasen werden. Die Lösung läuft oben über von einem Bottich in den anderen und passiert auch die letzten 6 nur aus Holz bestehenden Bottiche. Vom letzten derselben wird die fertige Kochlösung in den oberhalb der Kocher angeordneten grossen Vorratsbottich gepumpt. Alle 11 Bottiche sind luftdicht mit Deckeln geschlossen und durch ein 200 mm weites Bleirohr mit dem Gaskühler für die Ofengase verbunden. Alle freiwerdenden Gase im Ofen und aus diesen Bottichen werden also durch die Burgessapparate gesaugt und absorbiert. Alle Bottiche stehen demnach wie die Oefen unter einem geringen Vakuum, welches indes selbst bei schnellem Auspumpen der Lösung aus dem letzten Bottich nicht so tief sinken kann, dass ein Durchbrechen der dagegen übrigens gesicherten Deckel möglich ist.

Stebbins-Apparat.

George A. Stebbins in Watertown, N.-Y. besitzt das amerikanische Patent 681 586 für diesen Apparat; letzterer beruht, wie der Burgess-Apparat, auf dem Durchsaugeprinzip für die SO_2-Gase durch Kalkmilch. Stebbins will billigere wirksamere Lösungen mit diesem Taf. 157, Fig. 6 bis 9 dargestellten Apparat herstellen, und zwar glaubt er dies durch intimere Berührung der Gase mit der Flüssigkeit und durch eine nach und nach erfolgende Kühlung zu erreichen.

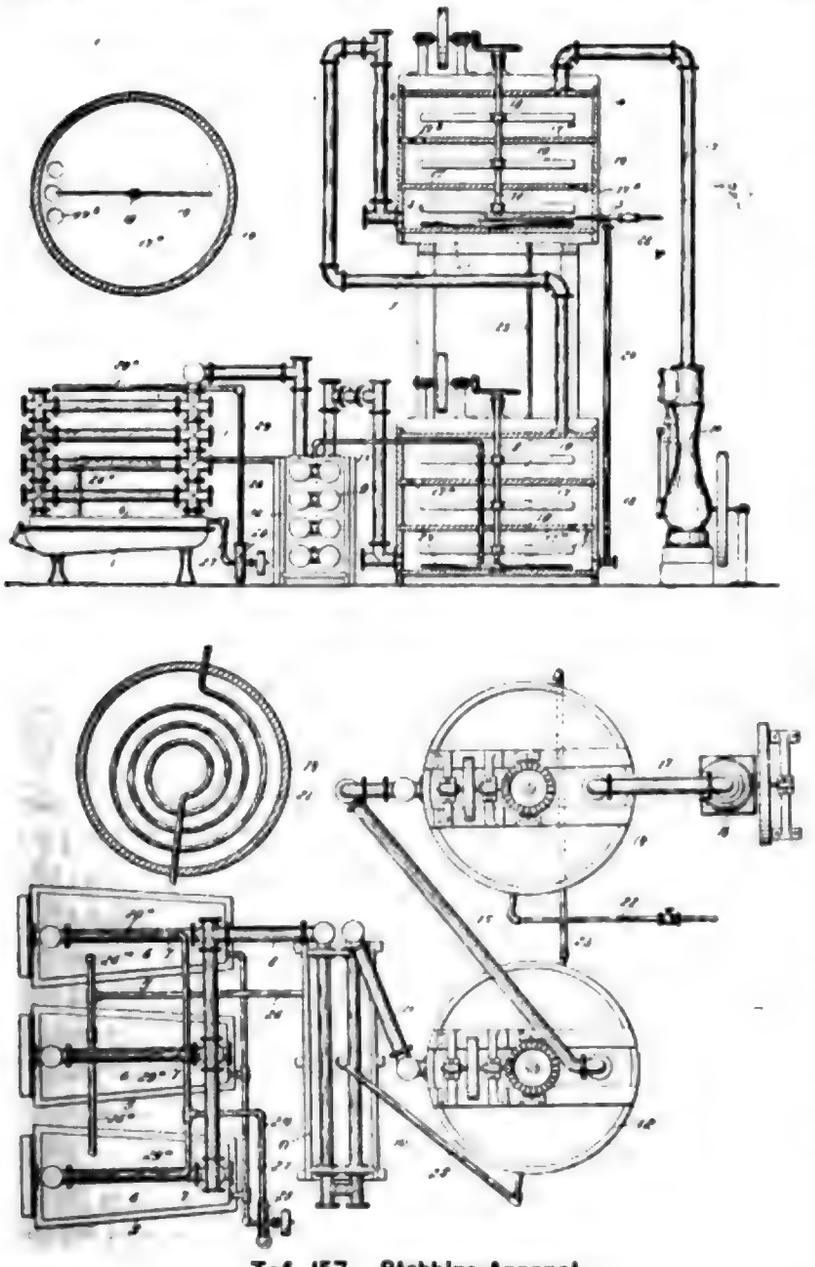
Stebbins garantiert mit 12,5 kg Schwefel und 10 kg Aetzkalk auf 100 kg trocken gedachten Stoff auszukommen, ein Resultat, wie es in den meisten amerikanischen Sulfitstofffabriken nicht erreicht wird.

In Fig. 6 und 7 sind 5 die Schwefelbrenner, von denen jeder oben einen hohlen Deckel 6 zur Erwärmung des Wassers hat, welches im Kühlsystem verwendet wird. 7 sind eine Anzahl Rohre und Rohrkreuzstücke, die dazu dienen, die gasigen Produkte von 5 durchzuleiten. Diese Rohrsysteme 7 befinden sich alle in Verbindung mit einer Röhre 8, die nach dem zweiten Rohrsystem 9 geht. Letzteres ist im Troge 10 angeordnet. Von den Röhren 9 gehen die Gase durch ein Rohr 11 nach dem untern Absorptionsbehälter 12, der hermetisch geschlossen ist. Ueber dem Absorptions-

Digitized by Google

behälter 12 liegt ein oberer Absorptionsbehälter 14, diese beiden sind die einzigen beim Apparat verwendeten Behälter. Vom Behälter 12 gehen die Gase nach Behälter 14 vermittelst Röhre 15 und eine Vakuumpumpe 16, verbunden durch eine Röhre 17, dient dazu, die Abfallgase aus dem Absorptionsbehälter 14 abzuziehen. Man ersieht, dass eine beständige Zirkulation der Gase veranlasst wird durch den ganzen Apparat von den Schwefelbrennern 5 nach dem Exhaustor der Abfallgase an der Pumpe 16.

Die Absorptionsbehälter 12 und 14 sind hermetisch verschlossen und jeder ist mit zwei Scheidewänden 17 a versehen. Diese Scheidewände (Fig. 6) sind ausgestattet mit Oeffnungen 17 b, Fig. 8, die den Gasen gestatten, von einer Seite der Scheidewand zur anderen zu gehen; doch sind diese Oeffnungen nicht auf derselben Seite, so dass die Gase gezwungen sind, einen hin und her gehenden Durchgang durch die Absorptionsbehälter zu nehmen; sie werden so länger in Verbindung mit der basischen Lösung in den Absorptionsbehältern gehalten, als dies der Fall ist, wenn die Gase direkt durch die Absorptionsbehälter gehen. Behufs Bewegung der Lösung innerhalb des Absorptionsbehälters und besserer Durchmischung der Flüssigkeit mit den schwefligsauren Gasen versieht der Erfinder jeden Behälter mit einem Rührwerk, bestehend aus einer stehenden Welle 18 mit Rührflügeln 19, die zwischen den bezügl. Scheidewänden 17 a liegen und vermittelst welcher der Inhalt der Absorptionsbehälter lebhaft aufgerührt wird. Die Gase gehen erst in den untern Absorptionsbehälter 12 und die hier nicht absorbierten Gase gehen nach dem oberen Absorptionsbehälter 14. Sobald die Lösung im unteren Absorptionsbehälter gehörig mit den Gasen gesättigt ist, wird diese Lösung durch passende Vorrichtungen abgezogen (nicht dargestellt) und die Lösung aus Behälter 14 wird dann vermittelst der Röhre 20 nach dem unteren Absorptionsbehälter 12 überführt, wo sie wieder der Einwirkung frischer Gase, die aus den Brennern 5 kommen, unterworfen wird; der obere Behälter 14 ist inzwischen mit einer frischen Zufuhr der Lösung gefüllt worden. Die durch Röhre 17 aus dem oberen Behälter abgezogenen Gase sind Abfallgase. Die



Taf. 157. Stebbins-Apparat.

Digitized by Google

basische Lösung ist die gewöhnlich verwendete, nämlich eine Lösung von Kalkmilch.

Um die rasche und gründliche Absorption der schwefligsauren Gase durch die Lösung in den Absorptionsbehältern zu veranlassen, ist es notwendig, die schwefligsauren Gase und die Lösung zu kühlen. Je niedriger die Temperatur dieser Elemente ist, desto erfolgreicher wird die Absorption sein. Die Gase dürfen jedoch nicht so rasch gekühlt werden, dass eine Kondensation eintritt. Der Erfinder wendet daher das System einer nach und nach vor sich gehenden Kühlung der Gase durch Verwendung von Wasser an. Im oberen Absorptionsbehälter 14 ist eine Rohrschlange 21 angeordnet, die mit einer Wasserzuführröhre 22 verbunden ist. Diese Schlange 21 gibt ihr Wasser nach Röhre 23 ab, die abwärts nach einer dergl. Schlange 24 in den unteren Behälter 12 geht. Von dieser Schlange 24 geht das Wasser durch Rohr 25 in den Behälter 10, und beim Ueberlaufen aus demselben geht das Wasser durch ein Rohr 26 und seine verschiedenen Zweige 26 a in die Heizbehälter 6 der Schwefelbrenner 5. Das Wasser wird in diesen Behältern erhitzt und fliesst durch das Rohr 27 in die Zentrifugal- oder dergl. Pumpe 28, durch welche das erhitzte Wasser mittels des Rohres 29 und seinen verschiedenen Armen 29 a über das Röhrensystem 7 gehoben und verteilt wird.

Das Kühlwasser tritt also in 14 ein und erwärmt sich allmählich mehr und mehr bis zum Ausfluss über dem Kühlrohrsystem 7, während es den Lösungen fortdauernd vorteilhafte Temperaturen mitteilt.

Dieser Apparat ist nach Herrn Schildes Mitteilung in Amerika mehrfach eingeführt und war auch für die im Bau begriffene grösste Riesenanlage, deren Bau aber in neuester Zeit sistiert ist, vorgesehen.

Rationelle deutsche Wiedergewinnung.

Die S. 337 etc. beschriebene, gewiss sehr vorteilhafte Wiedergewinnungseinrichtung hat Aehnlichkeit mit älteren Einrichtungen grösserer deutscher Fabriken, in denen auch die Vorratsbehälter der Kochlösungen hermetisch geschlossen sind. Die hier frei werdenden Gase, sowie die in den Kühl- und Kondensationsvorrichtungen für die Kocherabstossgase restierenden SO_2haltigen Gase werden durch Gegenstromapparate, die teils mit Koks, teils mit Kalkstein gefüllt und mit Wasser berieselt sind, mittels geschlossener Leitungen geführt und von SO_2 vollständig befreit. Das sich ergebende SO_2haltige Wasser wird zum Ansetzen der frischen Kochlösungen, etwa in einem Ritter-Kellner'schen Apparat (S. 326, Fig. 148/49), mit benutzt. Die Kondensate der Kocherabstossgase aus den Kühlern werden den Frischkochlösungen zugeteilt.

Es entsteht der doppelte Vorteil, dass an SO_2 und Herstellungskosten für die Lösungen gespart wird und dass die SO_2-Gase aus den Räumen der Fabrik und aus deren Umgebung verschwinden. Die Klagen über unerträgliche Gerüche und Vegetationsschäden in der Nähe solcher Sulfitzellstoff-Fabriken haben bei denselben daher aufgehört.

Luftbedarf. Gehalt der Gase an schwefliger Säure und Schwefelsäure nach Harpf.

Wir besitzen eine gründliche Arbeit von Professor Dr. A. Harpf in Przibram (Böhmen) im Wochenblatt Jg. 1901 S. 1517, 1653 und 1796 über »Den Luftbedarf in Sulfitstofffabriken beim Brennen von Schwefel und Rösten von Kies«.

Harpf findet 20,99 Volumenprozente SO_2 als theoretisch möglichen Maximalgehalt des Gasgemenges beim Verbrennen von Schwefel an der Luft; 16,2 Volumenprozente SO_2 als theoretisch möglichen Maximalgehalt des Gasgemenges beim Rösten von Eisenkies (FeS_2) an der Luft.

Die Frage: Mit welchem Minimum an Luft kann der Verbrennungsprozess praktisch noch

Digitized by Google

glatt und ungestört durchgeführt werden? beantwortet Harpf:

Für Oefen mit natürlichem Luftzug braucht man rund **auf 1 kg Schwefel 6335 l Luft** von 0° C und 760 mm Barometerdruck, wenn man ein Gasgemenge mit 11 Volumenprozenten SO_2 erhalten will.

Für Kompressoröfen braucht man **auf 1 kg Schwefel 4490 l Luft** von 0° C. und 760 mm Barometerdruck, wenn man ein Gasgemenge von 15,5 Vol.-pCt. SO_2 erhalten will.

Auf **1 kg reinen Eisenkies** braucht man 3854 l Luft von 0° C und 760 mm Barometerdruck, um dasselbe vollständig abzurösten und ein Gasgemenge zu erhalten, welches 10 Volumenprozent SO_2 enthält. (10 Volumenprozent SO_2 hält Harpf für die praktisch erreichbare Grenze.)

Harpf spricht ferner aus, dass beim Schwefelbrennen und Rösten von Kies sich unter allen Umständen etwas Schwefeltrioxyd bilden müsse.

Hempel gebe 2 pCt., Lunge 2,48 bis 2,80 pCt. des verbrannten Schwefels als SO_3 in den Gasen an.

Beim Kiesbrennen werden von verschiedenen Autoren bis zu 15 pCt. des Gesamtschwefels angegeben, die als SO_3 gefunden werden können.

Die SO_3-Bildung tritt nach Harpf erfahrungsgemäss bei Ueberschuss an Sauerstoff und bei einer bestimmten Temperatur der Kontaktsubstanz (Ofenwände) ein. Bleibt man über oder unter der kritischen Temperatur, so tritt die SO_3-Bildung mehr zurück.

Beim Schwefelbrennen ist der Grad der SO_3-Bildung meistens gering. Die Kühlung der eisernen Ofenwände von Kompressoröfen, welche mit einem Minimum an Luft arbeiten, wird sich aber immerhin empfehlen, um die SO_3-Bildung noch mehr zu verringern.

Beim Rösten von Kies spielt die SO_3-Bildung eine grössere Rolle.

Nach neuen Patenten des Vereines chemischer Fabriken in Mannheim scheint beim Kiesrösten die günstigste Temperatur der SO_3-Bildung zwischen 600 bis 700° C zu liegen und es wäre von den Zellstofffabrikanten eine richtige Temperatur auf Grund eingehender Versuche und Gasanalysen erst aufzusuchen.

Für den praktischen Betrieb wären die Glühfarben im Auge zu behalten.

Nach White und Taylor haben wir bei
566° Dunkelrot (Blutrot)
635° Dunkelkirschrot
746° Kirschrot (Volles Rot)
843° Hellkirschrot (Hellrot) etc.

Für Kiesrösten ist die beste Temperatur unter allen Umständen zu ermitteln, welche für Bildung von SO_3 am ungünstigsten, für die Zellstoffindustrie hingegen am günstigsten ist.

Auf diesen sehr beherzigenswerten Artikel, dessen vollständiger Abdruck hier zu weit führen würde, schrieb Herr F. Schilde (oben mehrfach erwähnt) aus Amerika, dass man in Amerika in Oefen bis zu 6 m Länge Gase von 16—18 pCt. SO_2-Gehalt erzeuge, ohne dass Sublimation von Schwefel oder Verkalken der Türme eintrete.

Die Wärmeregulierung des Ofens hierbei wird von Schilde als sehr wichtig betont. Im heissen Sommer habe er eine Kühlpfanne auf die Oefen gestellt, im Winter Sand auf die Oefen gelegt; es muss also eine bestimmte hohe und doch nicht zu hohe Temperatur gehalten werden um 16 bis 18 pCt. SO_2-Gase zu erhalten.

Schilde fügt hinzu:

»Hier in der von mir geleiteten Fabrik stehen die Oefen über einer in die Erde versenkten, mit Chamottesteinen ausgekleideten, absolut trocken gehaltenen mit Zwischenwänden versehenen grossen Kammer (Combination Chamber), in welcher die Gase*) völlig verbrennen, d. h. ein etwaiger Luftüberschuss des einen Ofens wird durch den Luftmangel des anderen

*) Hier ist sublimierter Schwefel gemeint.

Digitized by Google

ausgeglichen. In dieser Kammer herrscht eine so hohe Temperatur, dass das die Gase aus der Kammer abführende eiserne Rohr schwach rot angehaucht erscheint.«

Hier wäre nach Vorstehendem zu beachten, dass die Temperatur des eisernen Rohres nicht so liegt, dass sie der SO_3-Bildung günstig wird.

Ein Herr Dr. N. äusserte sich jüngst bezüglich der Erzeugung SO_2-reicher Gase für Sulfitstoffherstellung in Amerika wie folgt:

»Die SO_2-reichen Röstgase beim Schwefelbrennen erreicht man dadurch, dass man die an die Oefen anschliessenden Rohre nicht kühlt und mit den Schwefelöfen ohne Kühlung arbeitet. Die Folge ist ein Sublimieren eines Teiles des Schwefels, der dann auch in den Eisenrohren, die an den Ofen anschliessen, zu SO_2 verbrennt. Es wird also durch das Heisshalten der Gasröhren, die unmittelbar an den Schwefelofen anschliessen (sozusagen) eine Vergrösserung der Rostfläche erreicht, die einen grösseren Gehalt an SO_2 ermöglicht.

Mit Frank'schen Anlagen (s. S. 333), die mit Schwefel und Druck arbeiten, habe ich 13—14 pCt. SO_2 abs. festgestellt.«

Herr Schilde äusserte darauf:

»Was Herr Dr. N. schreibt, ist richtig. Anstelle langer Oefen kann man auch die volle Verbrennung in den an die Oefen anschliessenden gusseisernen Röhren vollenden und dadurch SO_2-reiche Gase erzielen. Der von mir (S. 341) erwähnte unterirdische Verbrennungsraum (Combination Chamber), der aus feuerfesten Steinen gemauert und durchaus trocken sein muss, hat gegenüber den Röhren den Vorteil, die Wärme schlechter zu leiten und die Möglichkeit der Vermischung der Gase aus mehreren Oefen zu bieten, doch muss er sehr sorgfältig gebaut und gut im Stande gehalten sein, damit er nicht schädlich statt nützlich werde.«

Aus allem Vorstehenden wird klar, und das hebt auch Dr. G. Lunge in seinem Handbuch der Soda-Industrie III. Aufl., I. Band 1903 S. 343 hervor mit den Worten: »Wenn wir Sulfitzellulose fabrizieren wollen, so brauchen wir ein möglichst wenig überschüssigen Sauerstoff enthaltendes Röstgas« (er spricht an dieser Stelle von Röstgas aus Rohschwefel), dass die Zusammensetzung der Gase, welche für unsere Industrie am vorteilhaftesten sind, nicht mit den Normalgasen für Schwefelsäuredarstellung identifiziert werden können, denn es wird für letztere noch ein Ueberschuss von 5,18 Vol. pCt. Sauerstoff verlangt, den wir für Zellulosefabrikation zu vermeiden suchen müssen.

Unter Berücksichtigung dieses Sauerstoffüberschusses berechnet Lunge das Röstgas der Schwefelöfen:

11,23	Vol. pCt.	SO_2	
9,77	„ „	O	
79,00	„ „	N,	an anderer Stelle (S. 346)

das bei Rösten von Schwefelkies gewonnene:

8,59	Vol. pCt.	SO_2	
9,87	„ „	O	
81,54	„ „	N,	wie es in die Bleikammern einströmen soll.

In dem gleichen Werke (S. 347) sagt Lunge wörtlich:

»Um Calciumbisulfit für Sulfitzellulose-Fabrikation zu machen, sind von den obigen (Schwefelsäurefabrikation) abweichende Bedingungen zu beachten.

Natürlich braucht man hier nicht den zur Bildung von SO_3 nötigen und den ausserdem im Ueberschuss für den Bleikammerprozess erforderlichen Sauerstoff; im Gegenteil soll die Bildung von SO_3 möglichst beschränkt werden. Wenn man die durch die Gleichung $2\,FeS_2 + 11\,O = Fe_2O_3 + 4\,SO_2$ erfordernde Sauerstoffmenge genau anwenden könnte, so würde das Röstgas 16 Vol.-pCt. SO_2 haben. Praktisch soll man nicht über 11 pCt. SO_2 hinausgehen, weil sonst die Brenner zu heiss gehen, wodurch Sublimation von Schwefel und Sauenbildung eintritt.«

(Er verweist noch auf das von Prof. Dr. A. Harpf im Wochenblatt f. Papier-

Digitized by Google

fabrikation Biberach 1901, No. 23, 25, 27 Gesagte.)

Es ist vorstehend darauf hingewiesen, wie nach Dr. A. Frank (S. 333), nach Schildes und Dr. N.'s Andeutungen (S. 341/42) beim Schwefelbrennen, mit dem Herreshoffofen (S. 306/07) beim Kiesbrennen SO_2 reiche Gase tatsächlich hergestellt werden und es ist zu betonen, dass es für einen lukrativen Betrieb Bedingung ist, diesen Fortschritt allgemein einzuführen, resp. die Verfahren zur Gewinnung SO_2-reicher Gase weiter zu verbessern.

Flüssiges Schwefeldioxyd*.

Wir verdanken Herrn Prof. Dr. A. Harpf eine ausführliche Arbeit über Darstellung, Eigenschaften, Versendung und Anwendung dieser Flüssigkeit. Er sagt in dem unten bezeichneten Werk S. 331 etc.:

»Flüssiges Schwefeldioxyd wurde besonders früher von vielen Zellstofffabrikanten zur Darstellung der Kochlauge benützt.** Der Betrieb ist dann ja ein sehr einfacher, indem man nur das Ventil an der Versandbombe zu öffnen und das Gas, welches durch den eigenen Druck getrieben wird, durch ein Bleirohr in den Turm oder in die Bottiche einzuleiten braucht. Man pflegt dabei das Bleirohr mit einem Eisenrohr zu ummanteln und durch den Zwischenraum zwischen Blei- und Eisenrohr etwas Dampf strömen zu lassen, um zu verhindern, dass die schweflige Säure bei zu rascher Verdampfung sich selbst so viel Wärme entzieht, dass sie einfriert und das Rohr verstopft.

Die Abhängigkeit des eigenen Betriebes, der hohe Preis des flüssigen Schwefeldioxydes und zwei Explosionen (1888 in Wildshausen, 1892 in Oberleschen) der Transportgefässe, in denen der Druck durch Temperaturerhöhungen enorm steigt†, standen der weiteren Anwendung und Verbreitung des flüssigen Schwefeldioxydes in der Zellstofffabrikation entgegen.

Mancher Zellstofftechniker, welcher vorzieht, mit stark sauren Lösungen zu kochen, mag sich aber heute noch zum Aufbessern seiner Lösungen des flüssigen Schwefeldioxydes bedienen, besonders wenn dasselbe sich verhältnismässig billig stellt.

Zum Aufbessern der in Türmen und Bottichen erzeugten Lösungen, oder wenn die Lösung im Kocher durch zu starkes Abgasen zu sehr geschwächt sein sollte, vielleicht auch vergipsten Stoff im Kocher zu retten kann das flüssige Schwefeldioxyd als einfachstes Aushilfsmittel willkommen sein und anerkannt werden.

Den Preis betreffend, so berechnete früher die Zinkhütte Oberhausen 100 kg flüssiges Dioxyd, loco Hütte 11 M. Im März 1899 war der Preis pro 100 kg ab Lipine Oberschlesien 10 M., d. h. also pro 1 kg flüssiges Schwefeldioxyd 10 Pfennige angegeben.

Dr. A. Frank rechnete 1887* 100 kg flüssiges Schwefeldioxyd ab Hütte 10 M., bei geringen Frachtspesen loco Zellulosefabrik 11 M., Selbstherstellung bei Verbrennen von Schwefel dagegen nur 6 M. 78 Pf.

Bei den 1890/91 stark schwankenden Schwefelpreisen von 6 M. 90 Pf. bis 12 M. 75 Pf. stellt sich (nach Harpf) 1 kg selbsterzeugte SO_2 auf 5,2 bis 8,2 Pf.

Bei Aufwendung von 300 kg Schwefelkies (à 100 kg zerkleinert und abgeröstet 6 M. 78 Pf. bis 6 M. 36 Pf.) 200 kg SO_2 ergebend, kostet 1 kg selbsterzeugte SO_2 3,2 bis 3,4 Pf.

---

*) Flüssiges Schwefeldioxyd Prof. Dr. Aug. Harpf. Stuttgart. Enke. 1900.

**) Ein Beispiel ist die Sulfitstofffabrik Walsum a. Rhein, welche 1899 eröffnet durch eine einfache Bleirohrleitung (welche aber durch öfteres Einfrieren viele Störungen herbeiführte) von der nahe gelegenen Zinkhütte in Oberhausen das flüssige Schwefeldioxyd für Herstellung ihrer Kochlösungen bezog.

†) Wirksamere Vorsichtsmassregeln beim Transport haben weitere Wiederholungen solcher schrecklichen Ereignisse bis jetzt glücklicherweise ja verhindert.

*) Papierzeitung 1887, No. 61, S. 1782

Digitized by Google

In den letzten Preisen sind allerdings Zinsen und Amortisation für die Einrichtungen nicht inbegriffen, während die sonstigen Kalkulationsposten mit berücksichtigt wurden.

Der Preis spricht also gegen die allgemeine Anwendung von flüssigem Schwefeldioxyd in grossen Mengen, was aber die Benutzung geringer Mengen zur Nachhilfe im Betriebe keineswegs ausschliesst.«

An anderer Stelle hebt Harpf übrigens ganz richtig hervor, dass die aus den Kocherabstoss- etc. Gasen gewonnenen Flüssigkeiten fast nur aus Wasser und SO_2 bestehen, so dass man sich mit diesen durch gute Wiedergewinnungsanlagen gewonnenen Lösungen in ähnlicher Weise, wie mit flüssigem Schwefeldioxyd helfen könne.

Die **Wiedergewinnungsanlagen** der fassbaren Mengen SO_2 im Laufe des Fabrikationsprozesses spielen daher bezüglich der Rentabilität einer Sulfitzellstofffabrik eine Hauptrolle.

In der Porak'schen Fabrik in Moldaumühl beträgt dieselbe nach Harpf (Dingler's polytechnisches Journal Bd. 304 S. 190) 37 pCt. des theoretisch zur Lösungsbereitung nötigen Schwefels.

Ueberblicken wir die verschiedenen Verfahren zur Herstellung der von Tilghman zuerst vorgeschlagenen und angewendeten Lösungen doppeltschwefligsauren Kalkes, so haben sich die Einrichtungen und Verfahren in den letzten 25 Jahren ausserordentlich verschieden und zahlreich ausgebildet.*

Stellen wir nur die vorstehend besprochenen Typen zusammen so sind das:

I. Türme mit Wasser-, Kalkstein-, Dolomit- und Magnesia-Beschickung und natürlichem oder künstlichem Luftzug im Gegenstromprinzip arbeitend

1) Einzeltürme, natürl. Luftzug:
   a) Tilghman nur Wasserrieselung,
   b) Ekman mit Magnesiafüllung,
   c) Mitscherlich mit Kalkstein oder Dolomit.
2) Einzeltürme mit künstl. Luftzug und Kalk- resp. Dolomitfüllung in Amerika (nach Schilde.)
3) Mehrturmsysteme
   a) Ritter-Kellner mit Saugung, Kalkstein- oder Dolomitfüllung arbeitend,
   b) Ellis ebenso.

II. Kammerapparate mit Kalkmilch und Saugung arbeitend von W. Flodquist-Gothenburg u. A.

III. Bottichapparate
1) Mit Kalkstein-, resp. Dolomitfüllung, Ansaugen und Durchdrücken der SO_2-Gase arbeitend. Dr. K. Kellner u. A.
2) Mit Kalkmilch und Durchdrücken der SO_2-Gase
   a) A. Frank. Charlottenburg.
   b) Dougall
   u. A.
3) Mit Kalkmilch und Durchsaugen der SO_2-Gase
   a) E. Partington (England)
   b) Burgess (Amerika)[1]
   c) Stebbins (Amerika).
4) Mit Kalkmilch, Ansaugen und Durchdrücken der SO_2-Gase arbeitend
   E. Porak (D. R. P. No. 26331).

Das Pictet'sche Verfahren mit schwefliger Säure allein zu kochen hat sich praktisch nicht bewährt.

Es ist kein Zweifel, dass besonders die verhältnismässig leichte und billige Herstellung der Sulfitlösungen, sowie die Möglichkeit der Wiedergewinnung eines Teiles der SO_2 mit die Ursachen waren, dass die Sulfit-Holzzellstoff-Fabrikation die Natron-Holzzellstoff-Fabrikation überflügelte; später wird noch gezeigt werden, dass auch andere Momente hinzukommen, um der ersteren den Vorrang zu sichern. —

*) Den Tatsachen entsprechend und ganz gegensätzlich dem vor $1^1/_2$ Jahren von Prof. Dr. Fittica Behaupteten.

Digitized by Google

Nachschrift.

Ich werde darauf aufmerksam gemacht, dass es Seite 338, linke Spalte, 14. Reihe von oben heissen muss:

»Im Raum 3 steht ein Burgess-Absorptionsapparat, 3,35 m Durchm., 7,6 m hoch mit 2 Luftpumpen . . .«

Es genügt demnach der eine grosse Apparat, um die Lösung für eine Tagesproduktion von etwa 82 t Sulfit-Zellstoff in der Oxford Paper Co. herzustellen.

Ueber die **Sulfitlösungs-Vorratsbassins** teilt mir ein Freund aus seiner Praxis in Amerika noch mit, dass man dort keine unterirdischen gemauerten Kästen oder zylindrischen Gefässe, wie vielfach bei uns in Deutschland benutzt, weil man nie sicher ist, ob dieselben Undichtheiten haben. Man verwendet vielmehr oberirdische hölzerne (Georgia Pine) Bottiche. Dieselben sind nicht mit Flacheisen, sondern mit etwa 25 mm Rundeisen und gusseisernem Schloss, durch welches die Enden des Rundeisens gehen und mit Schraubenmuttern angezogen werden können, zusammengehalten Das Rundeisen wird nicht so schnell durchgefressen! Die Vorratsbottiche besitzen weder Blei- noch Ziegelauskleidung und haben eine gewöhnliche, 4" = 100 mm dicke Holzdecke.

Die Bottiche, in welche abgegast wird, sind mit 5 mm dickem Bleiblech ausgekleidet und mit einer Lage säurefester Steine verkleidet. Die Decke der Bottiche besteht häufig nur aus Bleiplatten, welche an Holzbalken mittels angelöteter Bleiblechwinkel angenagelt sind. Die Balken, etwa 25 × 20 cm im Querschnitt, reichen quer über den Bottich und liegen in etwa 1 m weiten Entfernungen. Damit beim Ablassen der Lösung kein Vakuum entstehe, ist es ratsam, für diese Bleideckel einen Wasserverschluss anzuwenden, damit ein Eindrücken der Bleiplatten vermieden wird.

Für die Wiedergewinnung der SO_2 aus den Abgasen wird mir der **Dr. Drewsen'sche Separator** als zweckmässig hervorgehoben.

Die ersten Abgase werden durch eine Abgasleitung nur durch eine Kühlschlange geleitet, so lange helles Kondensat (starke wässerige Lösung von SO_2) fliesst. Wird das Kondensat gefärbt, so lässt man durch eine zweite Abgasleitung die Gase durch den Drewsen'schen Separator, in welchem sich eine dunkel gefärbte Flüssigkeit absondert, welche automatisch ohne Gasverlust entleert wird, die übrigbleibenden Gase passieren dann erst eine weitere Kühlschlange, welche nochmals helles Kondensat liefert.

Endlich ist zu erwähnen, dass Dr. Drewsen in der St. Regis Paper Co. und in mehreren anderen Anlagen Amerikas einen neuen Bottichapparat von Gebr. Luke mit zufriedenstellenden Resultaten eingeführt habe, der aus drei Bottichen besteht, die aber ohne Rührwerk arbeiten. Das SO_2-Gas wird mittels eines Ventilators durch die drei Bottiche nacheinander gesaugt. Jeder Bottich ist mit einer Kühlschlangenvorlage und einer rotierenden Pumpe versehen. Letztere saugt die Kalkmilch-Lösung des Bottichs unten ab, durch die Kühlschlangenvorlage hindurch und wirft sie durch ein Druckrohr gegen den Deckel desselben Bottichs. Auf diese Weise findet eine energische Absorption der SO_2 durch die verspritzte und gekühlte Kalkmilch statt. Das frische, stark SO_2haltige Gas tritt periodisch immer zuerst in den Bottich ein, in welchem die Lösung bei Betrieb der Zirkulation durch die Pumpe auf richtige Stärke gebracht werden soll, die nicht absorbierten Gase gehen nach Bottich 2 und 3 weiter. Hat die Lösung in 1 die richtige Stärke, so wird sie durch entsprechende Stellung von Ventilen in den Vorratsbottich gepumpt; dann kommt Bottich 2, schliesslich 3 zum Fertigmachen der Lösung daran.

Digitized by Google

Untersuchung der Lösungen,
welche in einer Ritter-Kellner'schen Sechsturmanlage hergestellt wurden.

Im ersten Turm wurden die Schwefelbrennofengase, im zweiten Turm die Kocherabgase periodisch dazu, im sechsten Turm das frische Wasser eingeleitet.

Die Turmanlage arbeitet also im Gegenstromprinzip.

Türme		I	II	III	IV	V	VI
Sp. Gew.		1,040	1,025	1,018	1,003	1,001	1,000
Gesamt-SO_2	Gramme im Liter	34,6	26,75	8,83	4,86	0,027	0,002
Saures Sulfit		15,4	9,77	3,33	1,73	nicht	nicht
Monosulfit		15,4	9,77	3,33	1,73	bestimmt	bestimmt
Freie SO_2		3,8	7,21	2,17	1,40		

Gehalte der aus dem VI Turm abziehenden Gase an SO_2:

0,00047 Vol. pCt. SO_2
0,00041 » » »
0,00009 » » »
0,00083 » » »
0,00067 » » »*

In derselben Fabrik, aus der obige Untersuchungen stammen, wurde ein sehr **niedriger Schwefelverbrauch und hohe Wiedergewinnung** festgestellt.

Bei einer Jahresproduktion von 1883 t ungebleichtem trockenen Sulfitstoff wurden à 100 kg nur 10,11 kg Schwefel aufgewendet.

Für Beantwortung der Fragen:

a) Wie viel Schwefel wird wiedergewonnen?
b) Wie viel Lösung ist nach Beendigung der Kochung des Stoffes mit direktem Dampf vorhanden?

wurden entsprechende Versuche durchgeführt.

In den zwei Ritter-Kellner-Kochern wurden die zubereiteten Holzspäne je 11,85 fm Fichtenholz und 22,42 cbm Sulfitlösung in einen Kocher eingefüllt und die Abgaseleitung an ein Fass, dessen Inhalt genau bekannt war, angeschlossen. Während der Kochdauer wurde die übergetriebene und kondensierte Flüssigkeit genau bestimmt. Zu Anfang ergab sich mehr, später immer weniger Flüssigkeit. Es wurden von 2 Kochungen 16,08 cbm, also auf eine Kochung 8,04 cbm Ablauge erhalten. Hiervon wurden Proben durch Entnahme von Lauge in gleichgrossen verschliessbaren Flaschen in gleichen Zeiträumen entnommen, die Durchschnittsprobe zeigte bei 15° C 1,039 sp. G., war klar, durchsichtig und von lichtbrauner Farbe.

Die Analyse nach Cl. Winkler, Praktische Uebungen in der Massanalyse S. 98 etc. ergab folgendes:

Durch Auskochen
austreibbare SO_2 26,82 g SO_2 im Liter,
durch Kochen mit Salzsäure
austreibbare SO_2 36,04 g SO_2 » »
durch Gewichtsanalyse
bestimmte SO_2 47,55 g SO_2 » »

oder:

Freie und zur Bildung von
saurem Sulfit erforderlich 26,82 g SO_2 i. Liter

*) Diese Gase rochen nur schwach aromatisch und nicht im geringsten nach SO_2. Nach ihrem Austritt aus dem 6. Turm leitete man sie noch durch ein mit Kalksteinen gefülltes und mit Wasser durchrieseltes Fass. Die Gase waren so rein, dass hier Getreidekörner keimten und die Pflänzchen gut wuchsen.

Digitized by Google

Als Monosulfit vorhandene 9,22 g SO_2 i. Liter
Nicht austreibbare (in Aetherschwefelsäuren u. Sulfonsäuren übergegangene) 11,51 » » » »
47,55 g SO_2 i. Liter.

Ferner wurde die Abdrücklauge beider Kochungen und der danach verbleibende Flüssigkeitsgehalt des Stoffes durch Trockenproben bestimmt. Es ergab sich à Kocher

12,45 cbm Abdrücklauge
10,90 » am Stoff* hängend
dazu 8,04 » Abstosskondensat
31,39 cbm
ab 22,42 »

etwa **8,97 cbm** Zufuhr pro Kochung durch den Heizdampf.

Wenn diese Versuche nach Mitteilung des einsendenden Freundes auch keinen Anspruch auf wissenschaftliche Genauigkeit erheben, so geben sie doch wertvolle Anhaltepunkte der Vorgänge beim Kochprozess

Es ist an Hand derselben auch möglich, die Menge des wiedergewonnenen Schwefels zu berechnen.

Die frische Sulfitlösung enthielt nämlich 36,47 g SO_2 im Liter, also à Kocher 36,47 . 22,42 = 817,65 kg SO_2 = 408,82 kg Schwefel.

Die Abgaslauge enthielt 47,55 g SO_2 im Liter, demnach à Kocher 47,55 . 8,04 = 382,30 kg SO_2 = 191,15 Schwefel, davon sind, wie oben gezeigt, 36,04 g SO_2 im Liter wirksam, also 36,04 . 8,04 = 289,76 kg SO_2 = 144,88 kg Schwefel. 191,15—144,88 = 46,27 kg sind unwirksam.

Nur 408,82—191,15 = 217,67 kg S müssten hiernach durch Verbrennen von Schwefel pro Kochung in die Lösungen geschafft werden. Von allem Schwefel in den Lösungen wären hiernach 46,7 pCt. wiedergewonnen; dies erscheint freilich nach folgendem zu hoch!

Die Beobachtung des Betriebes während eines ganzen Jahres ergab:

1 592 950 l Sulfitlösung von
34,77 g SO_2 im Liter
17,38 g S im Liter
276 854 kg Schwefel in den Lösungen sind festgestellt, dagegen
188 094 kg Schwefelverbrauch der Schwefelbrennöfen
88 760 kg Schwefel durch Wiedergewinnung in die Lösungen gebracht.

Von dem in den Lösungen steckenden Schwefel bringt die Wiedergewinnung 32,06 pCt. auf, wenn man annimmt, dass der ganze in den Brennöfen verbrannte Schwefel in die Lösungen übergeht, was ja fast vollständig geschehen kann.

Volle 47,2 pCt. von dem frisch zugesetzten Schwefel sind dagegen durch die Wiedergewinnung in die Lösungen zurückgelangt.

Wir sehen an diesen fast ein Jahrzehnt zurückliegenden Betriebserfahrungen, dass man schon damals vereinzelt in Deutschland durch rationelle Wiedergewinnung der schwefligen Säure auf 10 kg Schwefelverbrauch pro 100 kg ungebleichten Zellstoff gekommen war Es wird behauptet, dass in neuester Zeit noch etwas günstigere Resultate erreicht worden seien.

Neuerdings wollen einige Cellulosetechniker Amerikas auch durch gute SO_2-Herstellungs- und Wiedergewinnungs-Einrichtungen auf 9 bis 10 kg Schwefelaufwendung für 100 kg Sulfitstoff gekommen sein.

*) Die Kochung ergab etwa 2322 kg tr. ged. ungebl. Stoff.

Das Kochen der Zellstoffe.

Für deutsche Verhältnisse handelt es sich in diesem Kapitel um den chemischen Aufschluss des zerkleinerten und gereinigten Strohhäcksels und zerkleinerten und sortierten Holzes und die dafür nötigen speziellen Einrichtungen.

Die Einrichtungen für das geeignete Vorbereiten der Rohstoffe, nämlich das

Digitized by Google

Zerkleinern, Reinigen und Sortieren von Stroh und Holz sind oben Seite 141—183 mitgeteilt.

Ueber die für den chemischen Aufschluss der Rohstoffe zweckdienlich anzuwendenden Lösungen sprechen S. 81—130, deren Herstellung und teilweise Wiedergewinnung behandeln die S. 184—344.

Einige Belehrung über die Bestandteile von Stroh und Holz, sowie über die be- und erkannten Vorgänge beim Kochprozess enthalten S. 131—141.

Die Verfahren und Einrichtungen für Zellstoffkochen sind sehr verschieden, und seien hier einige Unterscheidungen hervorgehoben.

Für Strohzellstoffkochen kann eine aus Soda und Kalk gekochte Natronlauge (in der Hauptsache Aetznatron als lösendes Agens) oder eine Sulfatlauge (neben Aetznatron noch Schwefelnatrium etc. enthaltend) angewendet werden.

Für Holzzellstoffkochen dienen gleichfalls Natronlaugen und Sulfatlaugen, dann aber auch noch Sulfitlösungen.

Man kann den Kochprozess so weit treiben, dass die inkrustierenden Bestandteile der Rohstoffe ganz entfernt werden, so dass ein relativ sehr reiner bleichbarer Zellstoff resultiert, und nennt ihn dann Zellstoff oder Zellulose; man kann aber auch den Kochprozess vorher unterbrechen, so dass noch inkrustierende Bestandteile im Stoffe bleiben und spricht dann von Halbzellulose (Stroh-Halbzellulose s. oben S. 70—80; Holz-Halbzellulose folgt später).

Wir haben, abgesehen vom ordinären gelben Strohstoff und vom rohen und gedämpften Holzschliff, an im Handel vorkommenden Surogaten* zu unterscheiden:

1) Soda-Strohzellstoff
2) Sulfat-Strohzellstoff
3) Soda-Strohhalbzellulose
4) Soda-Holzzellstoff
5) Sulfat-Holzzellstoff
6) Sulfit-Holzzellstoff
7) Soda-Holzhalbzellulose

Unterscheidung nach Bauart der Kocher.

A. Feststehende Kocher:

a) Liegende zylindrische Kocher.
b) Stehende zylindrische Kocher.

B. Drehkocher:

a) Zylindrische Kocher horizontal um Zapfen drehbar.
b) Zylindrische Kocher horizontal auf Rollen drehbar.
c) Zylindrische Kocher, welche um Zapfen, die senkrecht zur Zylinder-Längsachse in einer Horizontalen liegen, gedreht werden (Sturzkocher).
d) Kugelkocher um horizontral und diametral stehende Zapfen drehbar.

Bem. Die Drehung wird entweder mittels Rädervorgelege oder Schnecke und Schraubenrad bewirkt.

Unterscheidung nach der Beheizungsart.

C. Mit Feuer direkt geheizte Kocher.

a) Feststehende Kocher, mit Schutzsieben.
b) Feststehende Kocher mit nebenmontiertem Heizrohrkessel, der die Laugenerhitzung besorgt und die Zirkulation derselben durch den Kochkessel selbsttätig oder mit Hilfe eines Ejektors oder einer Pumpe bewirkt.
c) Drehkocher, und zwar zylindrische und Kugelkocher.

D. Mit gespanntem Dampf geheizte Kocher.

a) Der Dampf strömt direkt in das Innere der Kocher und vermehrt die Kochflüssigkeit durch Kondensation des Dampfes unter Abgabe seiner Wärme an den Kocherinhalt. Mittels direkter Rohreinmündungen, falscher Böden, oder Schutz- resp. Verteilungssieben wird der Heizdampf eingeführt und verteilt.

*) In der Folge soll, da bei beiden früher genannten Natron- und Sulfatverfahren Laugen mit Natronsalzen verwendet werden, die klarere Unterscheidung: „Soda“ und „Sulfat“ eingeführt werden.

Digitized by Google

b) Speikocher. Der Dampf strömt mit nachgerissener Lauge von unten in ein mittleres, vertikales Rohr, wird durch einen gewölbten Deckel des Kochapparates über die kreisförmige Oberfläche des stehenden zylindrischen Kessels verteilt, durchdringt das Kochgut und kehrt unten durch die Löcher eines kegelförmigen Siebbleches nach dem Mittelrohr zurück, um so einen kontinuierlichen Kreislauf zu machen.

c) Der Dampf erfüllt einen Dampfmantel.

d) Der Dampf durchströmt ein Heizrohrsystem im Innern des Kochers. In den Fällen c und d wird von dem indirekt wirkenden Heizdampfe eine Zirkulation der Kochflüssigkeit im Innern des Kochers eingeleitet und unterhalten. Das in den Heizrohren sich bildende Kondensations-Wasser verdünnt die Kochflüssigkeit nicht wie im Falle a und b, das Wasser kann durch Kondensationstöpfe abgeleitet und als reines, heisses Wasser im weiteren Verlauf der Stofffabrikation nutzbar gemacht werden.

Es gibt ferner:

a) Kocher ohne innere Auskleidung.

Diese Kocher haben vielfach durchlochte Schutzbleche an den Ein- und Austrittstellen des Dampfes und der Kochflüssigkeiten, um das Kochgut zurückzuhalten, vielfach auch noch falsche Böden, unter welchen der Dampf eintritt.

b) Kocher mit innerer Auskleidung.

Die inneren Auskleidungen haben den Zweck, entweder bei feststehenden feuerbeheizten Kochern ein Anbrennen des Kochgutes zu verhindern, indem, soweit die feuerbeheizten Flächen reichen, ein innerer Mantel aus schwächerem durchlochtem Blech angebracht ist, diese Kocher sind oben unter C a aufgeführt.

Die innere Auskleidung mit durchlochten Sieben als innere Auskleidung kann übrigens auch durch ein- und ausfahrbare, zylindrische Körbe aus durchlochtem Blech ersetzt werden.

Oder die Auskleidungen sollen die Zerstörung des Mantelmetalles (Eisen oder Stahl) durch saure Flüssigkeiten (Sulfitlösungen) verhindern.

Es kommen hier Metall- und Steinauskleidungen in Betracht, die später näher beschrieben werden sollen.

Aus dieser kurzen Aufzählung der Unterschiede erkennt man leicht, welche grosse Zahl von Kochverfahren und Kochapparaten kombiniert werden kann.

Für Erreichung des Effektes des chemischen Aufschlusses tritt nun die Wahl der Einrichtung, oder die Konstruktion des Kochapparates und dessen sonstiger Zustand während des Kochens mehr zurück gegen

1) die Wahl und Menge der beim Aufschluss des Kochgutes wirkenden chemischen Substanz,
2) die beim Kochen angewendete Temperatur, resp. Druck im Innern des Kochers und
3) die Zeit der Einwirkung der chemischen Substanz bei bestimmten Temperaturen.

Diese drei Momente wirken auf die schnelle oder langsame Vollendung und auf die Erreichung eines bestimmten gewünschten Effektes in augenfälliger Weise ein, indem sie sowohl bezüglich der Quantität, als auch der Qualität des gewonnenen Stoffes sich stark bemerkbar machen.

Es wird die Erfahrung zu bestimmen haben, wie lange eine Lauge oder Lösung von bestimmter Stärke auf einen Rohstoff bei einer bestimmten Temperatur einzuwirken hat, um eine bestimmte Ausbeute aus 100 kg Rohstoff in einer gewünschten Qualität zu gewinnen.

Dass die Grenzen der Lösungsstärke, der Temperatur und der Zeitdauer bei vorgeschriebener Quantität und Qualität nur enge bemessen sind, hat die Erfahrung ergeben, diese Grenzen liegen indes weiter, wenn nur die Quantität oder nur die Qualität vorgeschrieben ist.

Es sei gleich hier hinzugefügt, dass

Digitized by Google

durch gewisse Kunstgriffe und Manipulationen die Vollendung des Aufschlusses beschleunigt werden kann, wenn bezüglich der Lösungsbeschaffenheit und Temperatur gewisse Vorbedingungen erfüllt sind; es sei auf das Langsam- und Schnellkochen mit Sulfitlaugen S. 353/4 verwiesen.

Kochdiagramme.

Ein vorzügliches Mittel für den Zellstofffabrikanten, sich in leichter Weise einen Ueberblick über den Verlauf des Kochprozesses zu verschaffen und die günstigsten Bedingungen für Durchführung desselben für seine gegebenen Verhältnisse (Rohstoff, Chemikalien, gegebenen Einrichtungen) zu finden, ist die Auftragung von Kochungsdiagrammen auf Grund der direkten Beobachtungen während des Verlaufes des Kochprozesses.

Das Diagramm, welches Verfasser nach seinem ältesten aus Betriebserfahrungen entwickelten Kochtabellen (in der Papierstofffabrik Alt-Damm b. Stettin) von 1875 aufzustellen im stande ist, zeigt Fig. 158.

Es wurde damals frisches und trockenes Kiefernholz mit Aetznatronlauge von 1,2 bis 6 pCt. Aetznatrongehalt unter 10 Atm. Ueberdruck (entsprechend 183,05 ° gesättigten Dampfes) bei Anwendung direkten Feuers gekocht und aus 1 rm dünneren Holzes 95—100 kg, aus 1 rm stärkeren Holzes 100 bis 110 kg lufttr. Zellstoff gewonnen.

Die Erfahrung lehrte, dass man guten bleichbaren Stoff mit Laugenstärken nicht unter 2½ pCt. Na_2O Gehalt und nicht über 5,5 Na_2O Gehalt kochen solle.

Nach Baumé-Spindelmessungen würden, wenn nur Aetznatron in den Laugen wäre, diese Stärken zwischen 5 ° Bé und 11 ° Bé liegen (vergl. oben S. 82 Tab. I); in Wirklichkeit lagen aber die Spindelungen der damals als günstig erkannten Kochlaugen zwischen 6 ½ und 13 ½ ° Bé.

Die sichersten Kochresultate erzielte Verfasser bei Kiefernholz (vergl. S. 91, linke Spalte unten) bei 4 pCt. Na_2O-Gehalt oder ähnlich 9—9½ ° Bé, bei Einhalten von 10 Atm. Ueberdruck und 1¼ bis 2 Stunden Druckzeit. Die Länge der Druckzeit, d. h. derjenigen Druckzeit, während welcher der erreichte volle Druck von 10 Atm. erhalten werden muss, wechselt bei einer bestimmten Laugenstärke mit der Qualität des Holzes, wie Fig. 158 deutlich zeigt.

Um 100 kg Kiefernzellstoff zu gewinnen, wurden damals etwa 1450 l (≈ 1530 kg) 4 pCt. Na_2O haltiger Lauge, also 61,2 kg Na_2O = 78,9 kg NaOH in den Laugen aufgewendet.

Gekocht wurde in liegenden Kochern mit einfahrbaren Sieben. Die Aufwendungen an Na_2O sind sehr hoch im Verhältnis zu anderen Angaben.

James Beveridge gibt in einer Arbeit von 1899 bei Verarbeitung von Fichtenholz in stehenden mit Dampf direkt geheizten Kochern an, dass pro 100 kg trocken ged. Stoff nur etwa 750 l Aetz-

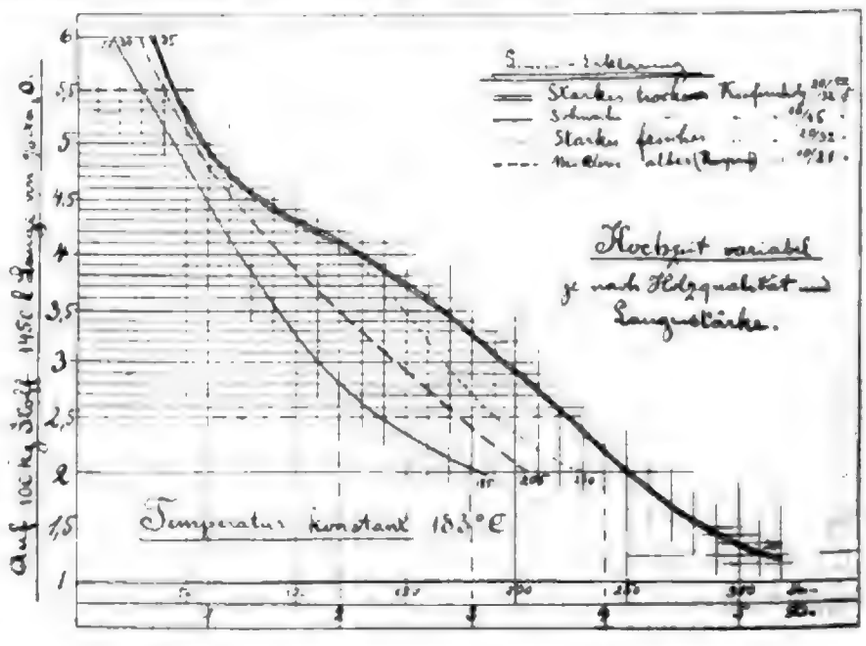


Fig. 158 Nordd. Kiefernholz-Feuerbeheizung. 183° C.
Diagramm: Kirchner, 1875. Betriebserfahrungen.

Digitized by Google

natronlauge mit 5 pCt. Na_2O-Gehalt aufgewendet werden.

Die 750 l wiegen 826 kg, somit 41,3 kg Na_2O = 53,28 Na O H.

Das wäre also 32,5 pCt. Chemikaliengehalt weniger in den Kochlaugen, als Verfasser für Kiefernholz anwendete.

Auch nicht so hohe Kochtemperatur resp. Druck wendet J. Beveridge an, er gibt 173 ° C Temperatur entsprechend 7,71 Atm. Ueberdruck an.

Ueber günstige Kochzeit wird angegeben 2 Stunden Anheizen, 4 - 5 Stunden Druckhalten, also ganze Kochdauer 6 bis 7 Stunden.

Genannter Verfasser hat schwedisches Fichtenholz im Laboratorium auf seine Ausbeutemenge untersucht, um den Einfluss der Temperatur bei gleicher Kochzeit und gleicher Laugenstärke, den Einfluss

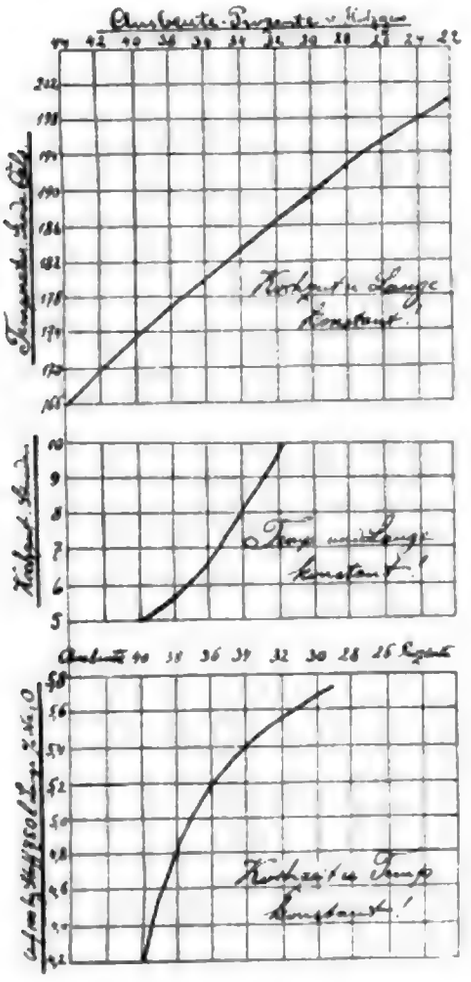


Fig. 159. Schwedisches Fichtenholz.
Direkte Dampfheizung 178 ° C.
Diagramm: Beveridge, 1899.
Laboratoriumsversuche.

der Zeit bei gleicher Temperatur und gleicher Laugenstärke und den Einfluss der Laugenstärke bei gleicher Temperatur und gleicher Kochzeit festzustellen.

Fig. 159 folgen die betreffenden Diagramme von Beveridge, aus denen deutlich der Verlauf der Kurven ersehen werden kann, die sich ergeben, wenn man von den 3 Faktoren den einen in weiteren Grenzen wechselt.

Er fand zwischen 166 bis 200 ° C wechselnder Temperatur, konstant bleibender Zeit und gleich starker Lauge 44 bis 22½ pCt. Ausbeute vom lufttrockenen Holzgewicht; bei gleichbleibender Temperatur und gleich starker Lauge, aber Wechsel der Kochdauer von 5 bis 10 Stunden 40 bis 31¾ pCt. Stoffausbeute; bei gleichbleibender Temperatur und gleicher Kochzeit unter Anwendung von Laugen mit 4,2 pCt. bis 5,72 pCt. NaOH-Gehalt (entspr. 8,7 – 11,3 ° Bé) 40 bis 29 pCt. Stoffausbeute vom lufttrockenen Holz.

Dazu bemerke ich, dass zu hohe Temperatur, zu lange Druckzeit, zu starke Lauge von Uebel sind!

Ich erinnere mich eines Vorkommnisses in meiner Praxis, dass ein Kocher bei 10 Atm. (wie vorgeschrieben) seine nach der Erfahrung innegehaltene Druckzeit hinter sich hatte. Der Kochermann schlug, da der Abblasehahn sich nicht drehen liess, mit einem schweren Schlüssel gegen den Hahnreiber, um ihn zu lockern. Der Ansatz mit dem Vierkant für den Schlüssel sprangen ab, und es dauerte weitere Stunden, ehe die Möglichkeit geschaffen war, den Kocher abzublasen. Das Resultat war, dass sehr wenig ganz verkochter Stoff resultierte, der zu unserem Erstaunen durchweg mit Holzkohlenstückchen von Hasel- bis Wallnussgrösse durchsetzt war.

Die Erklärung dürfte die sein: Der direkt mit Feuer geheizte Kocherinhalt wurde wesentlich höher erhitzt als beabsichtigt. Die Undichtheit (eine bei direkt geheizten Kochern oft eintretende Erscheinung) des Kochers hatte ein Freiwerden oberer Stoffschichten bewirkt, wodurch partielle Verkohlung (vielleicht der

Digitized by Google

noch Harz enthaltenden Astteile) des Stoffes eintrat. Ausserdem wurde der grösste Teil der gar gekochten Zellulose infolge langer Einwirkungszeit und hoher Temperatur der Flüssigkeit von letzterer gelöst.

Die für einen Fabrikbetrieb zu wählenden geeignetsten Temperaturen, Kochdauern und Laugenstärken darf man nicht mit Rücksicht auf die grösste Ausbeute feststellen, es kommt darauf an, zu welchem Zweck der erzeugte Zellstoff dienen soll.

Will man starke feine Packpapiere in gelblichbraunem Ton herstellen, zu dem der Stoff nicht gebleicht zu werden braucht, so kann man mit geringeren Laugenstärken durchkommen etc. Soll fein weiss gebleichter Stoff hergestellt werden, so ist zu berücksichtigen, wie viel Chlorkalk zur Erreichung der gewünschten Weisse gebraucht wird. Man wird gut tun, die Kochlaugen stärker zu wählen und sich mit geringerer Ausbeute zu begnügen, damit der Zellstoff mit verhältnismässig wenig Chlorkalk die verlangte Weisse erhält.

Für Kiefernstoff brauchte Verfasser in später von ihm (in den 70er Jahren) geleiteten Betrieben 15–30 kg Chlorkalk auf 100 kg weissen Stoff. Ab und zu lag auch ein Stoff vor, der selbst bei 35 pCt. Chlorkalkaufwendung nicht weiss wurde.

Fabrik	Auf 100 kg Strohstoff aufgewendete Chemikalien und gewonnene Ausbeuten in kg.			
	Calc. Soda	Kalk	Chlorkalk	Ausbeute aus 1000 kg Stroh
I	56,25	40	18,0	400
II	55,10	34,4	19,5	435
III	50,00	35,5	23,3	450
IV	40,00	32,0	35,0	500

Einen lehrreichen Einblick hierüber gewähren die links unten stehenden Betriebsresultate von 4 Strohstofffabriken nach Roth*.

Es ist Sache der Kalkulation, die der Fabrikant jederzeit neben dem Fabrikbetriebe gewissenhaft durchführen muss, festzustellen, wie man am wohlfeilsten 100 kg Stoff von gewünschten Eigenschaften herstellen kann.

Um die Bleichfähigkeit gleich nach Vollendung des Kochprozesses zu erfahren, ist zu empfehlen, Handproben sauber auszuwaschen und in einem Becherglase portionsweise mit der Pipette Chlorkalklösung so lange zuzufügen, bis nach einigen Stunden die gewünschte Bleiche erreicht ist. Darauf ist der Stoff auszupressen und zu trocknen, so dass man die verbrauchte Chlorkalkmenge auf 100 kg Stoff ausrechnen kann.

Es ist selbstredend für Sulfatzellstofffabrikanten ebenso wichtig, wenn nicht noch wichtiger, sich Diagramme über die Betriebsresultate mit diesen noch Schwefelnatrium etc. enthaltenden Laugen zu verschaffen, man wird dadurch auf die vorteilhafteste Zusammensetzung der Laugen von selbst geführt.

Diagramme der Sulfitkochungen.

Es sei der Verlauf einer guten Kochung von Sulfitstoff aus Fichtenholz im Mitscherlich-Kocher betrachtet und dargestellt.

Der Kocher hat 115 cbm Füllraum und ist mit 102,5 rm Kochgut (gute Scheiben, gutes Hackholz, Schleifspäne und Sägemehl) gefüllt. Es sind 74,5 cbm Lösung eingelassen. Die Lösung zeigt nach der Analyse

1,91% SO_2 frei
1,42% „ gebunden
3,33% SO_2 Gesamt.

Die Spindelung zeigte 5,3° Bé ∾ 1,039 spez. Gewicht.

Drucke und Temperaturen im Kocher, die Drucke in der Heizschlange (indirekte Heizung mit Dampf) und die beobachtete Abnahme des SO_2-Gehaltes der Lösung

*) Papierzeitung 1890 No. 70.

Digitized by Google

während des Kochprozesses sind Fig. 160 nach Aufschreibungen durch den Kochmeister (gleich während der Beobachtung auf kariertem Papier aufgetragen) wiedergegeben. An der gestrichelten Temperaturkurve links erkennt man den Verlauf des Dämpfprozesses bei allmählich steigender Dampfspannung im Innern des Kochers auf 0,3—0,4 Atm. Ueberdruck. Diese Temperaturkurve fällt plötzlich bei Einlassen der kalten Lösung. Nach Eintritt des Dampfes in die Heizschlange mit 2,2 - 2,8 Atm. Ueberdruck erhebt sich die Temperatur im Kochapparat in ca. 68 Stunden auf max. 125° C, sie fällt beim Abstellen des Dampfes und Ablassen des auf ca. 4,4 Atm. Ueberdruck gestiegenen Gasdruckes im Innern des Kochers langsam, dann schnell bei Einlassen kalten Waschwassers, wie es in jener Fabrik gehandhabt wurde; beim Ablassen des kalten Wassers steigt die Temperaturkurve wieder, durch erneutes Einlassen von kaltem Wasser fällt sie wieder u. s. f., wie die Zickzacklinie rechts unten zeigt. Die Kurven für den Gasdruck (schwarz mit Schraffur), Heizschlangendruck (punktiert) und die SO_2-Abnahme (Linie — · — · —.) gewähren einen klaren Ueberblick über den Verlauf des ganzen Kochprozesses. Bei dem regelmässigen Aufzeichnen und Vergleichen verschiedener Kochungen kann man leicht erkennen, ob die betreffende Kochung normal verläuft oder nicht. Die Dämpfoperation dauert etwa 10—11 Stunden, das Kochen 70 - 72 Stunden, das Waschen ca. 15 Stunden, Reinigen, Füllen und Leeren 20 Stunden. Im ganzen erfordert also eine Kochung 4¾—5 Tage. In einer Anlage mit zwei Mitscherlich-Kochern vermag man also drei Kochungen oder etwa 30 t Sulfitstoff in einer Woche herzustellen.

Genaue Untersuchungen über den Verlauf des eigentlichen Kochprozesses im Mitscherlichkocher verdanken wir Prof. Dr A. Harpf. In seiner Doctor-Dissertation 1892 Bern gibt er das Bild Fig. 161. Es wird weiter unten ausführlicher darauf zurückgekommen, hier sei nur bemerkt, dass Harpf's Diagramm genaue Auskunft gibt über den Druck und die Temperatur im Innern des Kochapparates, über den Gehalt an SO_2 (Gesamt, gebundene und freie), über das spez. Gewicht oder die Grade Bé, Gehalt an Trockensubstanz, organischer Substanz und Asche. Die Kenntnis und der Vergleich

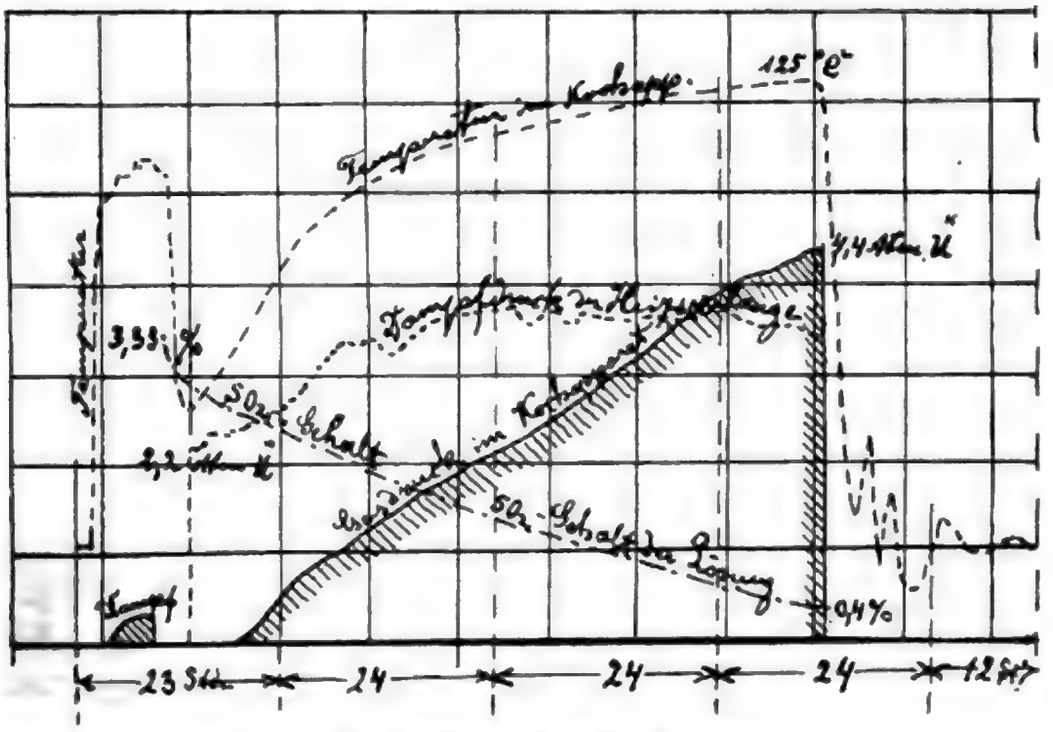


Fig. 160. Diagramme über eine Kochung im Mitscherlich-Kocher. E. Kirchner 1886.

Digitized by Google

all dieser Verhältnisse tragen wesentlich zur Klärung des Verständnisses der Vorgänge beim Kochprozess bei; freilich wird es nicht möglich sein, auch wenn ein Chemiker in einer Zellstofffabrik angestellt ist, solche eingehenden Untersuchungen für jede Kochung durchzuführen; dies ist auch nicht für jede Kochung nötig, es genügt solche von Zeit zu Zeit vorzunehmen. Das Diagramm Fig. 160 genügt für den laufenden Betrieb. Dasselbe kann, wie bereits gesagt, vom Kochmeister gemacht werden, während dem Chemiker die Bestimmung der SO_2-Gehalte der Kochlösung, so viel der Betrieb ihm Zeit lässt, obliegt.

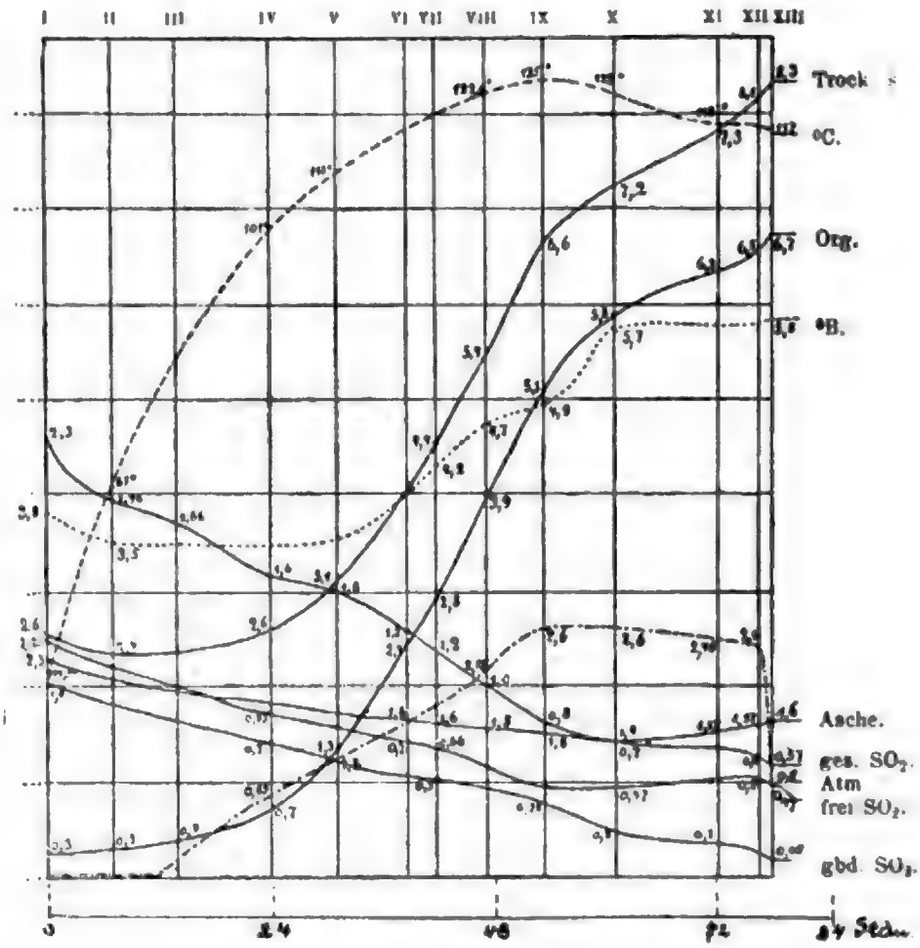


Fig. 161. Verlauf des Kochprozesses im Mitscherlich-Kocher. Dr. A. Harpf 1892.

Recht augenfällig zeigt das (in gleichem Massstab von Fig. 160 gezeichnete) Diagramm Fig. 162 im Gegensatz zu Fig. 160 den Unterschied der Arbeitsweise nach Ritter-Kellner mit direkter Dampfheizung (Schnellkochung) und nach Mitscherlich mit indirekter Dampfheizung (Langsamkochung).

Nach der Arbeitsweise Ritter-Kellner wird mit direktem Dampf von 5—6 Atm. Ueberdruck gekocht, das Hochgehen der Temperatur wird dadurch mehrmals unterbrochen, dass man bei etwa 113, 128, 132° C Gas abstösst oder Lösung ablässt und schliesslich bei der höchsten Temperatur (nicht über 139° C) vollends bis zu einem bestimmten zum Austreiben des Stoffes nötigen Druck (2—4 Atm.) abgast. Auf solche Weise ist man im stande, den Kochprozess in 12—14 Stunden zu vollenden Ein vorheriges Dämpfen erweist sich als überflüssig. Durch das Dämpfen kann allerdings auch hier der Vorteil erreicht werden, dass man den Kocher nach dem ersten Dämpfen, welches ein Zusammensetzen des Holzes zur Folge hat, mit weiteren Holzmengen nachfüllt; dadurch wird man mit gleicher Menge Lösung mehr Stoff kochen können, indessen ist ein zweites Dämpfen vor dem Lösung-Einlassen in diesem Falle angezeigt und ein Zeitverlust ist mit diesem Nachfüllen und

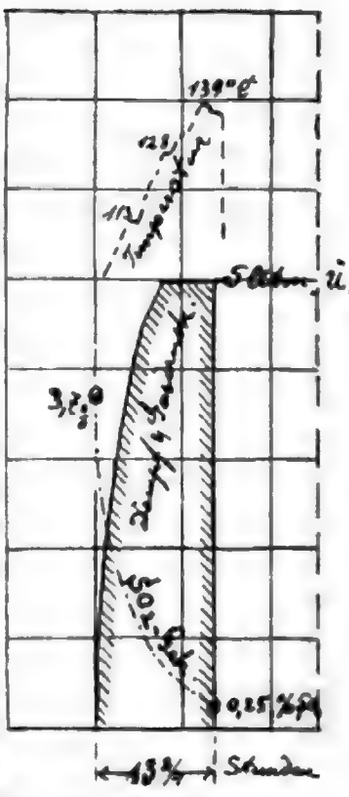


Fig. 162. Kochdiagramm. Ritter-Kellner 1893.

Digitized by Google

zweimaligem Dämpfen unvermeidlich. Hat man bei den stehend angeordneten Kochern eine Holzspan-Vorratskammer über dem Kocher und stösst man den fertig gekochten Stoff unten aus dem Kocher mit 2–4 Atm. Ueberdruck ab, so kann man in 15—18 Stunden eine Kochung vollständig erledigen. Dieser Zeitgewinn ist von so hoher Bedeutung, dass das Schnellkoch-Verfahren sehr vielfach benützt und von vielen Fabrikanten vorgezogen wird. Es wird von einigen Betrieben des In- und Auslandes behauptet, dass man mit 8 Stunden Kochzeit für Sulfitstoff durchkommen könne. Ob aber eine derartige Ueberstürzung des Kochprozesses auf die Menge und Güte von günstigem Einfluss ist, muss stark bezweifelt werden.

Die Vorgänge beim Kochen der Zellstoffe.

Zunächst sei auf das Studium des anatomischen Baues unserer Getreidestroh- und Holzarten im Kapitel „Rohstoffe" II A S. 20 bis S. 56 verwiesen. Die Tafel 16 auf S. 47 zeigt in den verschiedenen Figuren die äussere Gestalt eines ganzen Strohhalmes in natürlicher Grösse und den anatomischen Zusammenhang und Aufbau des Halmes stark vergrössert, Taf. 17, S. 51 die im Strohhalm auftretenden Elemente (Zellen) nach chemischer Zerlegung der Pflanze. Auf S. 29 und 32 ist das Gleiche von unseren Nadelhölzern, S. 36 das Gleiche von Aspenholz dargestellt.

Wir erkennen deutlich die grosse Verschiedenheit im Aufbau des Strohhalmes und eines Baumstammes und die Unterschiede in Länge und Breite, sowie die Formen und charakteristischen Wand-Details der Elemente (Zellen und Gefässe) beider Pflanzenarten.

Beachten wir besonders im Kapitel „Rohstoffe" II. A. S. 29 Fig. E die schematische Darstellung eines Stückchen Kiefernholzes, so erkennt man, wie die hohlen unten und oben zugespitzten Einzelzellen (C) zu einer festen, aber porösen Masse, dem sog. Gewebe, verbunden sind.

Es war im gleichen Kapitel S. 10 Fig. 4 B gezeigt, wie eine im Gewebe sitzende Zelle nach Ausreifen (bei unserem Stroh und Holz) in der Hauptsache aus einem Zellulose-Schlauch besteht. Die Wände dieses Schlauches haben vielfach konzentrisch gelagerte Schichten von verschiedenem Wassergehalt und sind von verschiedenen Substanzen Pectin, Lignin etc. infiltriert. Im Hohlraume des Schlauches findet sich, der Schlauchwand angelagert, ein zusammengetrockneter Primordialschlauch (von einer früheren weichen Protoplasmaschicht herrührend). Die Wände benachbarter Zellen sind von der Natur auf wunderbar zweckmässige Weise untereinander verbunden und mit einer besonderen äusseren Schicht oder Masse verkittet (der Mittellamelle). Manchmal sind die Zellwände und auch die Mittellamelle ganz durchbrochen (sog. offene Tüpfel), manchmal sind die Wände je zweier Zellen mit genau zueinander passenden runden Durchbrechungen (Löchern) versehen, deren Ränder gewulstete Lippen tragen; die Mittellamelle bildet eine feine Membran zwischen den Löchern (gehöfte Tüpfel). Den Verband mehrerer Kiefernholzzellen mit offenen und gehöften Tüpfeln zeigt Fig. G, S. 29 der „Rohstofflehre" in 400facher Grösse.

Die von der Natur den Stroh- und Holzgeweben gegebene Beschaffenheit ist derart, dass in der lebenden Pflanze ein Aufsteigen und eine lebhafte Zirkulation von Flüssigkeiten und Gasen und damit der Austausch und die Wanderung von Nährstoffen ermöglicht ist.

Diese Fähigkeit der lebenden Pflanze, Flüssigkeiten aufzunehmen und in sich zu verteilen, bleiben auch den toten Pflanzenteilen bis zu gewissem Grade erhalten, und das Gelingen des chemischen Aufschlusses von Stroh und Holz durch alkalische und saure Lösungen verdanken wir zum guten Teile der leichten Aufnahmefähigkeit der Pflanzenkörper von Flüssigkeiten.

Die Kapillarität der hohlen durchschnittenen Zellen, der offenen Gefässröhrchen, der Hohlräume in der Mittellamelle, der Harzgänge etc. leitet ein Auf-

Digitized by Google

saugen der flüssigen Lösungen ein. Die in den lebenden Pflanzen beobachtete so wichtige Funktion der Weiterleitung der Markstrahlen ins Innere desPflanzenkörpers, die Möglichkeit des Uebertrittes der Flüssigkeiten von einer Zelle in die andere durch offene Tüpfel, und durch die feinen Membranen der gehöften Tüpfel tun das Uebrige, die aufzuschliessenden, geeignet zerkleinerten Halmstücke, Holzscheiben oder Holzbrocken nach einer gewissen Zeit vollständig zu durchtränken. Die Zeit für diesen rein physikalischen Vorgang der vollständigen Durchtränkung wird naturgemäss mit der Ausdehnung der grössten Stücke des vorbereiteten Kochgutes wachsen. Die Ausdehnung der grössten Stücke hat beim Holz aber auch seine Grenzen. 3—3,5 cm Höhe der Holzscheiben von sonst beliebigem Durchmesser durchkochen bei Dämpfung und Langsamkochen noch vollständig. Bei solchen Scheiben findet die Durchtränkung vorwiegend von den kreisförmigen Hirnflächen aus statt, doch ist zu berücksichtigen, dass die Zerkleinerung zu so dicken Scheiben sich nur bei dem Langsamkochen (60—80 Std.) und künstlicher Unterstützung der Durchtränkung bewährt hat. Kocht man Scheiben nach Ritter-Kellner schnell, so hat man das Holz auch zu dämpfen und die Scheiben dürfen nur etwa 2—2,5 cm dick sein.

Die künstliche Unterstützung der Kapillarwirkung resp. der Durchtränkung des Holzkörpers besteht in einem vorbereitenden Dämpfen oder Austreiben der Gase aus demselben. Durch Abstellen des Dampfes zum geschlossenen Kocher und Eintretenlassen der kalten Lösung findet eine Kondensation und damit eine Luftleere im Kocher und im Innern der Holzstücke statt, die Lösung wird demnach mit viel grösserer Leichtigkeit ins Innere der Holzstücke eindringen.

Zu dem gleichen Resultat würde man durch Auspumpen der Luft aus dem geschlossenen Kochgefäss gelangen. Nach der Erfahrung kann man nach erfolgtem Dämpfen oder Luftauspumpen auf 15—18 mm Eindringen der Lösungen bei längere Kochzeit, 10—12 mm Eindringen bei kürzerer Kochzeit rechnen.

S. 354 war schon gesagt, dass nach der Ritter-Kellner'schen Kochmethode weder gedämpft noch die Luft ausgepumpt wird. Es wird eine lebhaftere Zirkulation der Kochflüssigkeit unterhalten und eine höhere Kochtemperatur benutzt.

Zu bemerken ist noch, dass die Unmöglichkeit der Durchkochung oder des tadellosen Aufschlusses der harten Aeste des Holzes, besonders auf den dichten Bau (Fehlen der Kapillarröhrchen) dieser Holzteile zurückzuführen ist.

Für das Aufsaugen der Lösungen durch Hirnflächen oder spitzwinkelig zu den Zellenachsen geschnittenen Holzflächen ist die Rauhigkeit oder Glätte des Schnittes jedenfalls von Bedeutung. Ein rauher Kreissägenschnitt unterstützt das Aufsaugen sehr gegenüber dem glatten Messerschnitt.

Die Durchdringung der Holzspäne mit Flüssigkeit von der Seite her durch Markstrahlen und Tüpfel hindurch geschieht in viel langsamerem Tempo.

Die beim Soda und Sulfat-Zellstoff-Kochverfahren früher bewährte Grösse der Holzbrocken von Kiefernholz wechselte zwischen 12 mm Länge, 7 mm Breite, 1 mm Dicke und Maximal-Dimension von 30 Länge × 20 Breite und 7 Dicke. Die Mehrzahl der Späne hatten im Mittel 23 × 15 × 4 Ausdehnung.

G. Türk* sagt betreffs des Schnellkochens: 25—30 mm lange Späne erfordern längere Kochdauer als 10—15 mm lange; dabei hat er beobachtet, dass beim Schneiden mit scharfen Hackmessern (unter etwa 45 bis 50° zur Zellenlängsachse) und Zerteilen der Scheibenstücke in Späne mittels einer Schleudermühle ein Verhältnis der Dicke zur Länge von 1 : 7 entsteht.

Türk sagt an dieser Stelle:

Ich legte versuchsweise $^1/_4$—$^1/_6$ mm dicke Hobelspäne in einen gelochten Bleitopf und packte diesen einem normal-

* Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1903 S. 3485/88 „Physikalische Vorgänge beim Sulfit-Kochprozess".

Digitized by Google

gefüllten Kocher bei. Nach normaler guter Kochung waren die Hobelspäne strukturlos wie kurzer Aspenschliff.

Unter gleichen Verhältnissen ergaben 1—1½ mm dicke Späne schon ein besseres Resultat, bei 3 mm Spandicke erhielt ich normalen Stoff, bei 10—15 mm Dicke aber zeigten sich gelbe bis braune mehr oder weniger harte Kerne.

Sägespäne mit Aesten zusammengekocht gaben keine Ausbeute, weil erstere zerkocht sind, wenn von den Aesten das anhaftende gute Holz eben weich geworden ist.

Hierzu sei bemerkt, dass diese Erscheinungen nur beim Schnellkochen zutreffen. Verfasser hat Jahre hindurch beim Langsamkochen in Mitscherlichkochern Sägespäne nesterweise eingetragen und bei normalen Kochungen aus den Sägespänen die ihrem Gewicht etwa entsprechende Ausbeute an Stoff gewonnen.

Es wurden sowohl sortierte Holzscheiben etwa 3 cm dick, sowie aussortierte ästige Scheibenstücke mit Sägespänen zusammengekocht, jedoch mit stets gleich günstigem Resultat.

Bei der Verschiedenheit dieser Beobachtungsresultate stellt also das Schnellkochen andere Bedingungen an das Zerkleinern des Holzes als das Langsamkochen.

Beim Langsamkochen ist die durchkochbare Scheibenlänge (Höhe der Scheiben) mit etwa 35 mm begrenzt, die Dicke der Stücke dagegen unbegrenzt (ganzer Durchmesser der Holzstämme). Für Schnellkocher würden sich nach Türk 21 bis 28 mm lange, 3 bis 4 mm dicke Späne am besten eignen; es geht aber, wie S. 356 schon gesagt, auch das Schnellkochen mit dünneren Scheiben.

Die zweckmässige Länge der Strohhalmstücke für das bewährte Soda- oder Sulfatverfahren wird sehr verschieden angegeben, die vollständige Durchdringung auch langer Stücke wird sehr begünstigt durch den Hohlraum des Halmes und durch die Längsaufspaltung der Strohröhrchen infolge Zusammenpressens in der Hackmaschine; im übrigen bilden die von Knoten zu Knoten reichenden Fibrovasalstränge (vergl. Rohstoffe II A S. 10, Fig. 3, d) sehr wirksame Kapillarröhren, auch ist die Ausdehnung der Halmwandungen mit 0,3 bis 0,4 mm sehr gering zu nennen.

Was die noch zum Teil unaufgeklärten chemischen Vorgänge beim Kochprozess anlangt, so sei auf die Ausführungen »Allgemeines« S. 131—141 dieses Abschnittes verwiesen. Hier genüge es zu sagen, dass es bei der Zellstofffabrikation auf Gewinnung eines zur Papierherstellung möglichst gut geeigneten Faserstoffes in möglichst grosser Menge aus Stroh und Holz ankommt; ob derselbe vollständig chemisch reine Zellulose ist oder nicht, erscheint nebensächlich, wenn nur die chemische Beständigkeit durch die Beimengungen nicht beeinflusst wird.

Sicher ist, dass die in vorigen Abschnitten besprochenen Natronlaugen und Bisulfitlösungen die Inkrusterien der Zwischenlamellen und Infiltrationssubstanzen der Pflanzenelemente leichter lösen als die Zellulose des Zellschlauches und so das Pflanzengewebe nach Erreichung und längerer Einwirkung einer gewissen Temperatur zum Zerfall bringen.

Wie weit man die Reinigung des sich ergebenden Zellstoffes treiben will, hängt von der Art des Papieres ab, in welches der Zellstoff umgewandelt oder zu dessen Herstellung er mit verwendet werden soll.

Ein braunes zähes Packpapier (Kraftpapier) besteht aus nur halb mit Aetznatron aufgeschlossenem Holzstoff (Halbzellulose). Ordinärer Zeitungsdruck enthält jetzt meist ungebleichten Sulfitzellstoff. Sollen Zellstoffe zur Herstellung feiner weisser Schreib- und Druckpapiere dienen, so müssen sie so beschaffen sein, dass sie sich hochweiss bleichen lassen. Um eine hohe Bleiche zu erreichen, ist die Auflösung der Inkrusten bis zu einem gewissen Grade zu treiben.

Dass beim Kochen in der Praxis auch Zellulose mitgelöst wird, lehren schon die geringeren Ausbeuten bei der Gewinnung im grossen gegenüber den wissenschaftlichen

Digitized by Google

Feststellungen des Zellulosegehaltes der Pflanzen.

Wird der Kochprozess zu lange ausgedehnt oder durch scharfe chemische Agentien zu weit getrieben, so tritt eine ungünstige Veränderung des verbleibenden Pflanzenrestes ein, so dass ein leicht zerbrechlicher, wenig dauerhafter, schwer bleichbarer Zellstoff resultiert.

Betrachten wir an Hand der Erfahrung mit Bezug auf die Pflanzenmenge die Ausbeute, die Menge der zur Wirkung kommenden chemischen Substanz, die Verdünnung derselben (also die Menge der Lauge oder sauren Lösungen), die aufzuwendende Temperatur und die Zeit der Einwirkung, so können wir zum Teil auf schon früher Gesagtes zurückgreifen.

Ausbeute unserer Getreidestroh- und Holzarten.

Es soll hier nur von ungefähren Ausbeuteziffern die Rede sein. Unser Getreidestroh ergibt bei Anwendung bewährter Fabrikationsverfahren etwa 36 bis 50 pCt. des Strohgewichtes an gebleichtem Strohstoff. Durchschnittlich rechnet man 40 pCt. Ausbeute vom Strohgewicht.

Von 100 kg lufttrockenem Stroh werden 60 kg organische und anorganische Substanz sich in den Kocherschlangen und Waschwässern vorfinden.

Es ergeben ferner durchschnittlich:

1,43 rm = 1 fm =	Kiefernholz etwa 550 kg lufttr. Gewicht	Fichten- und Tannenholz etwa 470 kg lufttr. Gewicht
Sodaverfahren	105–110 kg lufttr. Stoff	95–105 kg lufttr. Stoff
Sulfatverfahren	110–120 „ „ „	105–115 „ „ „
Sulfitverfahren	— — „ „ „	170–230 „ „ „

Beim Holz ist zu berücksichtigen, dass lufttrockenes Holz meist einen höheren Wassergehalt als der Stoff hat, also bei dem von der Lauge aufgenommenen Teil des Rohgewichtes ein Teil Wasser sich befindet.

Immerhin lassen obige Durchschnitts-Ausbeuteziffern erkennen, dass man beim Sodaverfahren aus Kiefernholz nur etwa 20 pCt., aus Fichtenholz nur etwa 22 pCt., beim Sulfatverfahren aus Kiefernholz etwa 22 pCt., aus Fichtenholz etwa 24,5 pCt., beim Sulfitverfahren, wenn man nur Ia Stoff gewinnen will, etwa 36 pCt. und, wenn man alles Holz in Ia sowie IIa und IIIa Stoff verwandelt, etwa 49 pCt. Ausbeute erhält. In den verschiedenen Fällen werden also 51 bis zu 80 pCt. des lufttrockenen Holzgewichts in die Lösungen übergehen.

Die Wirkung der Kochflüssigkeiten beschränkt sich nicht etwa nur darauf, die Zwischenlamellen-Substanzen zu lösen, sondern es findet ein Uebergang aller möglichen Zelleninhalts- und Zellwanddurchdringungs-Substanzen (Infiltrations-Substanzen) in die Flüssigkeiten statt, ja es wird namentlich bei den Soda- und Sulfatverfahren eine teilweise Lösung der Zellmembran-Substanz (Zellulose) selbst stattfinden.

Das Holz setzt sich übrigens, wie S. 356 schon erwähnt, beim Dämpfen auch etwas zusammen, und es ist ein Nachfüllen weiterer Holzmengen wie beim Stroh wohl möglich, aber wegen des Zeitverlustes für Nachfüllen und nochmaliges Dämpfen sehr selten ausgeübt.

Kochflüssigkeitsmenge auf 100 kg Rohstoff und 100 kg Stoff.

Dieselbe ist sehr verschieden und hängt von dem Gehalt an Chemikalien und der Beheizungsart ab.

In einer nach Sodaverfahren arbeitenden grösseren Strohstofffabrik, die 44,2 pCt. Durchschnittsausbeute erzielte, wurden auf 100 kg Stroh 220 l Aetznatronlauge, d. h. auf 100 kg Stoff rund 500 l aufgewendet.

Eine andere grosse Sulfat-Strohstofffabrik, welche 42,1 pCt. Stoffausbeute er

Digitized by Google

zielte, brauchte auf 100 kg Stroh 200 l, auf 100 kg Stoff 475 l Lauge.

In der vom Verfasser geleiteten Soda-Holzzellstofffabrik mit Dresel'schen direkt feuergeheizten Kochern (Einfahrsieben) wurden auf 100 kg Kiefernstoff 1450 l Aetznatronlauge aufgewendet, das entspricht auf den fm Holz etwa 2100 l.

Beim Mitscherlich-Kochverfahren (indirekte Dampfheizung) brauchte Verfasser pro fm Holz etwa 1725 l, für 100 kg Sulfitstoff etwa 750 l Sulfitlösung. Harpf kommt pro Festmeter Holz auf 1970 l Lösung und pro 100 kg Ia Stoff auf 1160 bis 1040 l Lösung.

Eine nach Ritter-Kellner arbeitende Sulfitholzzellstofffabrik brauchte nach der Angabe auf S. 346 à fm Fabrikationsholz 1892 l, nach Jahresdurchschnitt auf 100 kg Stoff 858,5 l Sulfitlösung, die sich durch das Kondensationswasser des Heizdampfes sogar pro 100 kg Stoff auf etwa 1160 l verdünnte.

Ausnützung des Füllraumes.

Im allgemeinen lässt sich sagen, dass 1 rm Füllraum sich bei Stroh am besten ausnützen lässt, wenn man es kurz schneidet. Langstroh und lange sperrige Halmenden packen sich schlechter ein als kurz geschnittener Häcksel. Beim Füllen ungeschnittenen Pressstrohes fasst ein Strohkocher nur $^2/_3$ des Gewichts an Häckselstroh. Man rechnet pro Kubikmeter Füllraum 120/125 kg Häcksel von etwa 40 m/m Länge. Grosse Vorteile hat man erreicht durch Eintragung des grössten Teiles des Häcksels, Einlassen der Laugen, $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde Drehen und dann Nachstopfen weiterer Häckselmengen. Auf diese Weise hat man eine Füllung von 150/160 kg pro Kubikmeter erreicht.

Bei Holz ist bekannt, dass aufgestelltes Rundholz à rm 0,7 bis 0,65 fm enthält. In Scheiben und Hackstücke zerkleinert, bringt man etwa 0,43 fm in 1 cbm Füllraum, in auf Hackmaschinen bohnengross zerkleinerter Form hat man etwa 0,37 fm Holz auf einen Kubikmeter Füllraum zu rechnen. Hier findet also das Gegenteil von dem bei Stroh Erfahrenen statt.

Sowohl die Stroh- wie die Holzteile haben eine bedeutende Aufnahmefähigkeit für die Kochflüssigkeiten. Beim Stroh ist dies bei den Hohlräumen der Halmteile leicht einzusehen, aber auch bei Holz ist die Sache leicht an folgendem Beispiel ersichtlich:

Ein liegender Mitscherlich-Kocher hat	115 cbm lichten Füllraum,
104 cbm dieses Raums werden mit Scheiben, d. h. mit etwa	44,5 fm Holz gefüllt.
Man konnte bequem	75,5 cbm Lösung einlassen
und behielt noch einen Gasraum von	6,0 cbm,
das ergibt zusammen	126 cbm.

Diese Rechnung beweist, dass während des Einlassens der Lösung von 44,5 cbm Holzmasse 11 cbm Lösung aufgenommen wurden.

(Harpf rechnet in seiner Doktor-Dissertation 1892 Füllraum des Mitscherlich-Kochers 120 cbm. Er füllt 60,6 rm = 42,42 fm Holz von etwa 20 000 kg Gewicht und 83,6 cbm Lösung ein, kommt also auf ein ungefähres Verhältnis Holz zu Lauge = 24 : 100 dem Gewicht nach.)

Das Holz erweist sich also in seiner Eigenschaft als poröses Pflanzengewebe nach dem Dämpfen bei Einlassen der Lösung sehr aufsaugend für Flüssigkeiten.

Die schnelle Durchdringung der Pflanzenkörper mit Kochlösungen ist dem chemischen Aufschluss ersterer natürlich sehr förderlich, indem die Lösung der Inkrusten etc. sofort eingeleitet wird resp. beginnt.

Aufwendung und Verlust an Chemikalien.

Die Zellstofffabriken hatten anfangs keine Wiedergewinnungseinrichtungen. In diesem Falle sind Aufwendung und Verlust an Chemikalien gleich gross.

Digitized by Google

Strohstoff nach Lahouse'schem Verfahren hergestellt, erforderte à 100 kg Stroh 13 kg käufliches Aetznatron (70 bis 72° engl.) und, da 48 pCt. vom Strohgewicht an Stoff gewonnen wurden, auf 100 kg Stoff 27,1 kg Aetznatron, entsprechend etwa 40 kg calc. Soda; dazu kamen auf 100 kg Strohstoff durchschnittlich 28 kg Chlorkalk; der Stoff war trotz dieser Chemikalienverluste keineswegs schön weiss und rein. Diese Resultate passen zu dem unter IV in der kleinen Tabelle S. 352 gemachten Angabe.

Kiefernholz mit Aetznatron in bleichbaren Stoff umzuwandeln, erforderte zu Anfang dieser Fabrikation (1870er Jahre) pro fm. Holz etwa 50 kg. auf 100 kg Stoff 38 kg Aetznatron (70 bis 72° engl.) und zur Bleiche à 100 kg Stoff 35 kg Chlorkalk.

Aufwendung und Verlust waren gleich.

Ganz anders und sehr verschieden hat sich dann im Verlaufe der letzten 40 Jahre bei den allmählichen Fortschritten und Verbesserung der Fabrikationsverfahren die Aufwendung und der Verlust an Chemikalien gestellt.

Der Abschnitt »Die Laugenherstellung des Natron- und Sulfatverfahrens« S. 262 bis 268 bringt darüber mehrere Hinweise.

Eine Strohstofffabrik, die nach reinem Sodaverfahren arbeitet, braucht auf 100 kg Stoff 53,5 kg wiedergewonnene (schwarze) Soda, 13,5 kg Ammoniaksoda, 29 kg Aetzkalk, 17,5 kg Chlorkalk. Man ersieht eine Aufwendung von 67 kg Soda* und einen Verlust von 13,5 kg Ammoniaksoda. Selbstverständlich sind die Aufwendungen von Aetzkalk und Chlorkalk gleichzeitig Verluste.

Eine andere Strohstofffabrik, die nach gleichem Sodaverfahren noch besser bleichbaren Stoff herstellte, hatte ungefähr gleiche Gesamtsodaaufwendung, aber 15,8 kg Ammoniaksoda und 35,4 kg gebr. Marmorkalkverlust auf 100 kg Stoff.

Sehr interessant ist der Vergleich zweier Strohstofffabriken, die Ia Stoff für ihre feinen und mittelfeinen Papiere herstellen.

			Sodaasche	calc. Soda	Ges.	Aetzkalk	Chlorkalk
Fabrik A	Aufwendung	Auf 220 kg Stroh oder 100 kg Stoff	34 kg	8,8 kg	42,8	25,7 kg	26 kg
	Verlust			8,8 kg	—	25,7 kg	26 kg
Fabrik B	Aufwendung	Auf 250 kg Stroh oder 100 kg Stoff	50 kg	23 kg	73	42 kg	15,5 kg
	Verlust			23 kg	—	42 kg	15,5 kg

Man erkennt hieran deutlich, was das Verfahren vermag. Auf 100 kg gebleichten Stoff stehen A 8,8 kg Soda, 25,7 Aetzkalk, 26 kg Chlorkalk gegenüber B 23 kg Soda, 42 kg Aetzkalk und 15,5 kg Chlorkalk, bei Erzielung eines etwa gleichwertigen Strohstoffes. Es stehen 42,8 kg wiedergewonnener Asche und Frischsoda in Fabrik A den 73 kg davon in Fabrik B gegenüber.

Eine dritte nach dem Sodaverfahren arbeitende Strohstofffabrik brauchte bei 41 pCt. durchschnittlicher Ausbeute des Strohgewichtes 58 kg gut grau bis weiss ausgebrannte Sodaasche, 13,5 kg Ammoniaksoda, 28,5 kg Aetzkalk und 17,5 kg Chlorkalk auf 100 kg gebleichten Strohstoff, also wieder 71,5 kg Asche und Frischsoda.

* Wobei zu berücksichtigen ist, dass die wiedergewonnene schwarze Soda in dieser Fabrik sehr gut, meist hellgrau bis weiss in Nachbrennkammern, also auch ziemlich hochprozentig gewonnen war.

Digitized by Google

Eine vierte Sulfat-Strohstoffabrik brauchte bei 42,1 pCt. Stoffausbeute vom Strohgewicht auf 100 kg gebleichten Strohstoff 49 kg wiedergewonnene Schmelze, 27 kg frisches Sulfat (Na_2SO_4 roh), zusammen also 76 kg Salze, 34,5 kg Aetzkalk und 14,5 kg Chlorkalk.

Sehr unrationell war die ältere Arbeitsweise mit festem Aetznatron des Handels. Man brauchte für 100 kg gebleichten Strohstoff bis zu 37½ kg (70/72°) Aetznatron, welches ganz verloren ging.

Die Holzzellstoff-Herstellung verlangte nach John Mc. Nicols Rezepten (1872) pro 100 kg Cellulose 50 kg Aetznatron (70/72°), später in der ersten Hälfte der 70er Jahre bei sehr unvollkommener Sodawiedergewinnung neben etwa 120 kg wiedergewonnener schwarzer Asche noch 38 kg Aetznatron (70/72° engl.). Erst hatte man also 50 kg, später noch 38 kg Aetznatron (damals etwa 16 Mark an Geld) Verlust pro 100 kg Stoff zu rechnen.

In den 80er Jahren hatten wir es in Deutschland auf etwa 15 kg Soda-, 60–65 kg Aetzkalk-Verlust pro 100 kg Zellstoff gebracht. Die Aufwendung an wiedergewonnener und frischer Soda zusammen betrug 110—120 kg pro 100 kg Zellstoff.

Das Sulfatverfahren beansprucht für 100 kg Holzzellstoff einen Aufwand von 113—120 kg Schmelze, 17—20 kg frisches Sulfat, d. h. 130–140 kg Natronsalze und 36–40 kg Aetzkalk. Es gehen demnach auf 100 kg Stoff 17—20 kg Sulfat und 36—40 kg Aetzkalk verloren.

Hiernach bringt das Sulfatverfahren Ersparnis an Geld und es verringert die Kalkrückstände; nach der Tabelle S. 358 erhöht sich die Ausbeute des Holzes an Stoff, letzterer wird zäher und ist mit weniger Chlorkalk besser bleichbar. Der Geruchsbelästigungen ist man an vielen Orten auch Herr geworden, wenn auch über das »wie« meist Stillschweigen bewahrt wird.

Das Sulfatverfahren ist indessen trotz der aus obigen Angaben hervorgehenden Vorteile vielfach wieder verlassen. Man hat nämlich, wie aus den Angaben für Strohstoff S. 360 Tabelle Fabrik A ersichtlich ist, neuerdings grosse Fortschritte im Sodaverfahren gemacht, so dass die früher stark hervortretenden Vorteile des Sulfatverfahrens jetzt auch beim Arbeiten mit Soda wieder erreicht werden können.

In Amerika wird fast nur, in Schweden vielfach und in Deutschland auch mehrfach wieder nach dem Sodaverfahren gearbeitet.

Ueber die Anwendung der Seite 284/86 beschriebenen kaustizierten und sulfitierten Kochlauge hat Verfasser vom Patentinhaber neuerdings erfahren, dass sie in Weissenfels und in einer weiteren Fabrik Deutschlands praktisch mit Erfolg durchgeführt ist.

Die Herstellung von 100 kg Sulfit-Holzzellstoff erfordert einen Aufwand von 14—22 kg Schwefel und 20–25 kg Kalkstein oder Tuff. Fehlen Einrichtungen zur Wiedergewinnung der schwefligen Säure*) oder sind dieselben unvorteilhaft eingerichtet und betrieben, so kann die ganze oder beinahe die ganze Schwefelmenge mit dem Kalkstein in Verlust gehen. Rationell konstruierte und regelrecht geführte Wiedergewinnungs-Einrichtungen haben den Schwefelverlust auf 12 kg, in besonders günstigen Fällen sogar auf 11 bis 9 kg pro 100 kg Stoff herunter zu bringen ermöglicht.

Aus Vorstehendem wird klar, wie verschieden die Material- und Chemikalien-Aufwendungen und Verluste sich stellen, und welchen Einfluss sie neben anderen Umständen auf die Selbstkosten des Stoffes haben müssen. Ganz ungefähre mittlere Angaben der umstehenden Tabelle lassen eine Vergleichung nach dieser Richtung zu und erscheinen daher hier am Platze.

Natron-Strohstoff erfordert danach die Bewegung von 860 kg, Natron-Fichtenholzzellstoff von 1880 kg, Sulfit-Fichtenholzzellstoff 1100 kg Rohstoff, Flüssigkeit und Chemikalien.

*) Die Wiedergewinnung der schwefligen Säure aus den Kocher-Abstossgasen ist oben Seite 324 332, 334/35, 338, 340 und 347 besprochen; es ist möglich, 40 bis beinahe 50 pCt. aller in den Kochlösungen enthaltenen schwefligen Säure wiederzugewinnen.

Digitized by Google

Für 100 kg Zellstoff sind im Mittel etwa zu rechnen:

Rohstoff	Mass fm	Gewicht kg	Füllraum cbm	Kochflüssigkeit l	Chemikalien Aufwand kg	Chemikalien Verluste kg
	Natronverfahren					
Stroh	—	250	1,8	500	70 kg Natronsalze	20 kg Soda, 40 kg Aetzkalk
Fichtenholz	0,65	300	1,75	1400	115 „ „	18 „ „ „ ,65 kg Aetzkalk
	Sulfitverfahren					
Fichtenholz	0,45	210	1,2	850	18 „ Schwefel	10 kg Schwefel, 22 kg Kalkstein

Man erkennt die Unterschiede bei Stroh- u. Holzverarbeitung, besonders deutlich aber verschiedene Vorteile des Sulfitverfahrens gegen das Natronverfahren. Das Sulfitverfahren erfordert weniger Holz, kleineren Füllraum, weniger Kochflüssigkeit und wesentlich geringere Chemikalien-Aufwendungen und Verluste. Die Rückgewinnung der schwefligen Säure macht wenig Arbeit und beansprucht geringfügige Einrichtungen, während die für die Rentabilität unerlässliche Wiedergewinnung der Natronsalze komplizierte und kostbare Einrichtungen und zuverlässige teurere Wartung voraussetzt.

Bedenkt man, dass Sulfitstoff für viele Mittelpapiere ungebleicht verwendbar ist, während Soda- und Sulfatstoffe für die gleichen Papiere einer kostspieligen Bleiche unterzogen werden müssen, so erkennt man den Vorsprung, den der Sulfitstoff vor den Natronstoffen hat.

Die obige Tabelle macht keinen Anspruch auf Richtigkeit, sie mag aber den Herren Fabrikanten Anregung geben, die in ihren Betrieben bestehenden Verhältnisse genau zu bestimmen und wenn angängig nach der einen oder anderen Richtung zu verbessern.

Die Kocher und ihre Nebenapparate.

Allgemeines. Ueber die Kochersysteme nach den verschiedenen Bau- und Beheizungsarten ist Seite 348/49 bereits eine Einteilung gegeben.

Die Kocher haben den Zweck, den vorbereiteten Rohstoff (Strohhäcksel, Holzscheiben oder Holzspäne) und die Kochflüssigkeit (Natronlauge oder Sulfitlösung) im Innern aufzunehmen und zu ermöglichen, dass die Wärme direkter Feuerheizung oder indirekter oder direkter Dampfheizung auf den Rohstoff und die Kochflüssigkeit in hinreichender Menge und schnell überzuführen möglich ist. Da die für den chemischen Aufschluss der Rohstoffe notwendigen Koch-Temperaturen zwischen 125—185° C liegen, so müssen die Kochgefässe die dieser Temperatur entsprechenden hohen Drucke, also bis zu 10 Atmosphären Ueberdruck aushalten. Die Kochkessel sind somit für die jeweilig verlangten Drucke stark und solide genug zu konstruieren. Dabei ist dann nicht zu vergessen, dass drehende Kocher für scharfes oder Sand mitführendes Rohmaterial, wie besonders Stroh, abgesehen von etwa eintretender äusserer Oxydation der Mantelbleche auch innen fortwährend

Digitized by Google

durch Reiben und Schleifen abgenutzt werden und dass auf diese Abnützung von vornherein Rücksicht genommen werden muss, wenn sie nach vieljähriger Benützung noch stark genug sein sollen.

Einige alte Kocher sind ohne Frage infolge zu starker Abnützung des Bleches nach jahrzehntelangem Dienst explodiert. Augenzeugen berichten über Abnützung von Kochern bis auf einige Millimeter (Pappendicke) Blechstärke.

Besitzer und Aufsichtsbehörden sollten sich also zur Pflicht machen, solche alte Kocher von Zeit zu Zeit auf die Stärke der Wandungen prüfen zu lassen und, wenn zu schwach befunden, ausser Betrieb zu setzen.

Erst jüngst erfuhr man von einem explodierten Kocher der über 50 Jahre im Betriebe war, dessen Mantelbleche nur noch sehr dünn waren.

Die Kocher in einfachster Gestalt, Kugel- oder Zylinderform, müssen Einrichtungen für möglichst bequemes Füllen und Entleeren der Roh- und Kochstoffe, sowie der Koch- und Waschflüssigkeiten besitzen; erstere bestehen in zylindrischen, mit Deckeln dicht verschraubbaren Ansätzen oder in einem anschraubbaren ganzen Boden (an einem Ende der dann zylindrischen Kocher), letztere in Rohrstutzen mit Durchgangsventilen. Die Heizeinrichtungen sind sehr verschieden. Drehbare Kocher müssen ausserdem hohle Zapfen mit Rohrstutzen, Stopfbüchsen und Antriebsvorrichtungen besitzen. Alle Kocher verlangen eine ihrem Gewicht entsprechende solide Fundierung. Bei sehr langen liegenden Kochern ist auf ihre unausbleibliche Verlängerung und Verkürzung infolge wechselnder Temperatur und wechselnden Druckes Rücksicht zu nehmen. Von den Tragfüssen langer liegender Zylinderkocher befestigt man in der Regel nur das mittlere Paar auf dem Fundament, die anderen Tragfüsse lässt man zweckmässig auf Rollenlagern ruhen, die eine Verlängerung und Verkürzung der Kocherhälften in Richtung ihrer Länge leicht zulassen. Etwa an den Kochermänteln zu montierende Armaturen setzt man auf solid angenietete Stutzen und sorgt für eine dauerhafte Verpackung zwischen Stutzen und Armaturstück. Der Dichtung von Deckeln und ganzen Böden ist ebenfalls die grösste Sorgfalt zu widmen, verschiedene bewährte Dichtungsarten werden später besprochen werden.

Als Material der Kocherwandungen, welche den oben erwähnten Druck auszuhalten haben, hat sich das Schweisseisen-Kesselblech besonders gut bewährt. Schweisseisenblech ist gegen alkalische Flüssigkeiten durchaus widerstandsfähig, so dass es sich für Kocher, in welchen mit Natronlaugen Stoff gekocht wird, vorzüglich bewährt hat.

Die Frage nach dem besten Kochermaterial ist für die Zellstoffindustrie besonders wichtig, ja sie ist heut zu einer brennenden geworden, nachdem bei der Erzeugung von Sulfitstoff Kocher von Riesendimensionen verwendet werden, deren Explosion zu schrecklichen Unglücksfällen mit Verlust vieler Menschenleben führen können. Aber selbst nur der Bruch eines grossen Kesselmantels ohne schwere bedauernswerte Unfälle, wie sie auch mehrfach vorgekommen sind, haben einen oft sehr bedeutenden Geldverlust für den Fabrikanten im Gefolge. Es ist daher am Platze, an dieser Stelle hervorzuheben, dass Zellstoffkocher aus Flusseisen-Feinkorn- und Stahlblech aussergewöhnlichen Beanspruchungen, die die Praxis hin und wieder an sie stellt, sich nicht gewachsen zeigten und Defekte erlitten oder explodierten, während man derlei Erscheinungen an Zellstoffkochern aus Schweisseisen bisher nicht beobachtet hat.

Es wird auch von den Verteidigern des Flusseisens und Flussstahles zugegeben, dass Blechwände aus diesen Materialien bei Temperaturdifferenzen an der Innen- und Aussenseite Neigung zum Reissen zeigen. Diese Eigenschaft soll zwar das Flusseisenmaterial nur bei abnorm niedrigen Temperaturen und plötzlichen Temperaturschwankungen zeigen, es genügt aber die Konstatierung dieses Tatbestandes überhaupt, um dieses Material, das derlei Beanspruchungen beim praktischen Betriebe

Digitized by Google

ausgesetzt sein kann, von der Verwendung auszuschliessen.

Es kann für seine Anwendung nicht bestimmend sein, wenn ein anderes diesen Einwirkungen besser widerstehendes Material seltener und schwerer zu haben ist, auch wenn letzteres weniger homogen und etwas weniger fest ist. Wenn letzteres die Empfindlichkeit gegen Temperaturdifferenzen nicht zeigt, so ist das Grund genug, es vorzuziehen und dadurch Explosionen zu verhindern!*)

*) Es sind mir folgende Fälle der Empfindlichkeit des Flusseisen- und Flussstahlmaterials gegen Kälte bekannt geworden. Eisenbahnradkränze und Eisenbahnschienen springen häufig bei plötzlich einbrechender Kälte! Stahl-Lokomotiv-Feuerbuchsbleche wurden bei starkem Frost, ohne Wasser ruhig in einem Schuppen Sibiriens stehend, zerstört.

Ein Cellulose-Kocher, dessen Mantelbleche aus Stahl waren, erlitt einmal bei 2,5 Atm. Ueberdruck und Innentemperatur 106° C zwei Risse im vollen Blech (an den Ecken). Ein andermal rissen an demselben Cellulosekocher 2 Tafeln nebeneinander im vollen Bleche bei 118° C Innentemperatur und 1,6 Atm Ueberdr. (Aussentemperatur nicht bekannt).

In Perlen (Schweiz) passierte es am 5. Febr. 1886, dass ein sog. Stahlkochermantel bei 1,3 Atm. Ueberdr., 83° C im Innern zerriss, und zwar barsten 6 von 9 Schüssen in der Fig. 163 dargestellten Weise.

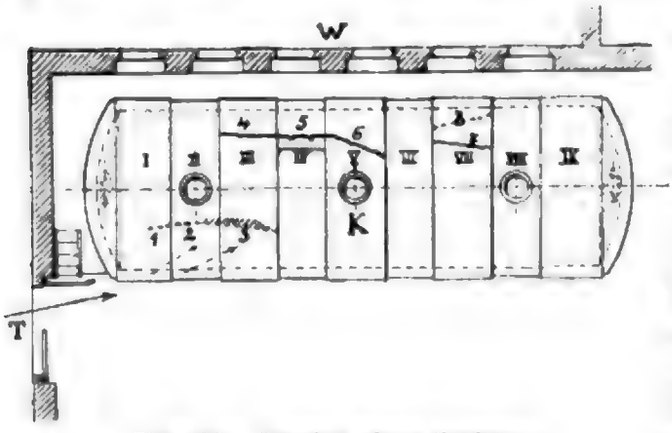


Fig. 163. Bersten eines Kochers

Die näheren Umstände, unter denen dieser Kocher zerriss, sind interessant und lehrreich genug, um hier näher aufgeführt zu werden. Der Kocher hatte 4 m l. Durchm. 12 m Länge, er war mit gekrempelten und durch Nietung zusammengesetzten schweisseisernen Kopfplatten 20 mm dick und einem Stahlmantel 14 mm dick versehen. Er hatte innere verlötete Bleiauskleidung $2^1/_2$ mm stark und eine 270 mm dicke Steinausmauerung. Während einjähriger Betriebszeit waren anstandslos 62 Koche ausgeführt, wobei anfangs Betriebsdrucke bis zu 6,8 Atm. Ueberdr. (lt. vorhandener Bücher) angewendet waren, während seit Monaten auf 4 Atm. Betriebsdruck zurückgegangen war. Der Kocher war vorschriftsmässig mit Holz und Sulfitlösung gefüllt, so dass oben ein Gasraum von etwa 400 mm Abstand vom Scheitel (reichlich 6 cbm = 6000 l) verblieb. In der Heizschlange (Heizung indirekt) war laut Aufschreibungen des Kochmeisters 3,7 Atm. Ueberdr., im Gasraum nur 83° C Temp. und 1,3 Atm. Ueberdruck.

Die Lufttemperatur war 23° C. Nachmittag 4 Uhr brachten Frauen und Kinder den Kaffee für die Arbeiter, dabei blieb die Eingangstür zum Kocherraum offen, so dass die kalte Luft den in der Erwärmung begriffenen Kochermantel bestreichen konnte. Der auf dem Boden über dem Kocher Kaffee trinkende Kochmeister sagte aus, er habe einen Schlag oder kurzen Knall vernommen, als wenn etwa ein Brett reisst. Das Unglück war geschehen!

Die Reparatur kostete 7000—8000 Frs. und einen mehrmonatigen Stillstand. Figur 163 erklärt den Vorgang noch deutlicher. An der Fensterwand W lag der Kocher K. Ein Flügel der breiten Fabriktür T stand offen, der kalte Zug traf zunächst die Platten I, II, III, II und III wahrscheinlich besonders stark. Im Moment des Abschreckens der Platten fand das Reissen des äusseren Schusses I durch halbe Schusslänge, des inneren Schusses II in ganzer Länge, des Schusses III an zwei diametralstehenden Stellen 3 und 4 in ganzer Länge, des Schusses IV und V je einmal, des Schusses VII zweimal 7 und 8 in ganzer Länge desselben statt. Das Durchreissen der Schüsse I, II und III in einer Richtung hatte ein Herausbiegen der schraffierten Blechteile um 11 mm aus dem Mantelumfange bewirkt, die übrigen Risse wurden erst später bei genauer Untersuchung des Mantels gefunden. Bemerkenswert ist, dass alle Risse 4, 5, 6, 7 und 8 nach der kalten Fensterseite W hin erfolgt waren, ferner dass Schuss I nur auf halbe Länge und Schüsse VI, VIII und IX gar nicht gerissen waren. Ich erkläre die Sache so, dass die Kopfdeckel aus Schweisseisen diesen verhältnismässig günstigen Ausgang bewirkten.

Es ist versucht worden, diesen Vorgang so zu erklären, dass der Kocher infolge zu hoher Füllung durch hydraulischen Druck gesprengt sei. Verfasser war aber wenige Sekunden nach erfolgtem Bruch zur Stelle und überzeugte sich durch Lüften des Sicherheitsventiles, dass nur Dämpfe im oberen Teil des Kochers waren; sobald tunlich, wurde zudem nach Oeffnen des

Digitized by Google

einen Mannloches konstatiert, dass die Füllung vorschriftsmässig mit vorgeschriebenem Dampfraum eingehalten war. Das an einigen Bruchstellen vor Reparatur herausgehauene Blechmaterial erwies sich als ganz vorzüglich zugfest und sehr dehnbar, so dass nur die partielle Abschreckung des Stahlmantels durch den kalten Luftstrom als Ursache dieses unglücklichen Ereignisses übrig bleibt.

In Podgora (Oesterreich) zerriss am 4. Nov. 1901 an einem stehenden, aus Teplitzer Flusseisen gefertigten Kocher von 4 m Durchm. 9,7 m Höhe nach 12stünd. Kochen eine 25 mm dicke Längslasche (Blechstärke war nur 20 mm) im gesunden Blech, wahrscheinlich auch infolge Temperaturdifferenzen†).

In der Dexter Sulphite Pulp and Paper Co in Watertown explodierte endlich im Jahre 1903 ein Zellstoffkocher aus Stahl von 4,27 m Durchm 9,15 m lang bei 2,8 Atm. Druck, dadurch kamen bei starker Kälte (—10 oder — 29° C Kälte, war verschieden angegeben) durch Wegschleudern des Daches noch 3 weitere Kocher zur partiellen Abkühlung und explodierten gleichfalls.††)

Diese Explosionen, die mir bekannt sind, werden nicht erschöpfend sein, genügen aber für Berechtigung der Warnung:

„Man verwende kein Flusseisen- oder Flussstahlblech zur Herstellung von Kochern, sondern beschaffe das so gefahrdrohende Eigenschaften nicht zeigende Schweisseisenblech für Bau von Kochern".

Schweisseisenbleche haben sich auch bei direkter Koks- und Kohlenheizung und Arbeitsdrucken bis zu 11 Atm. Ueberdruck (≈ 187° C Temperatur) bewährt.

Bei Sulfitkochern, deren von den sauren Kochflüssigkeiten berührte Innenwände nicht aus Eisen ohne säurebeständigen Schutz bestehen dürfen, hat sich, wie in vorstehender Fussbemerkung gesagt war, Schweisseisenblech als äusserer Mantel gut widerstandsfähig erwiesen, während Flusseisen und Flussstahlbleche unter bestimmten Verhältnissen den Dienst versagten. Der innere Schutz aus einer Bleilage, oder aus Blei und Stein oder aus Stein allein kommt hier hinzu, über denselben ist später ausführlicher zu sprechen.

Die Wandungen der Sulfitkocher aus Steinmasse mit eingelegtem Eisengerippe, oder aus einem anderen säurebeständigen Metall, z. B. Bronze herzustellen, hat zu keinen günstigen Resultaten geführt, wohl aber zum Gegenteil.

Bezüglich der Bestimmung der Wandstärke unserer Kochergefässe sind im allgemeinen die Erfahrungen des Dampfkesselbaues massgebend, doch sollte bei Kochern, die inneren oder äusseren aussergewöhnlichen Abnützungen ausgesetzt sind, ein Zuschlag zur errechneten Wandstärke gemacht werden. Auf eine Entlastung der Mantelbeanspruchung der ausgemauerten Sulfitkocher durch den Steinmantel darf schwerlich gerechnet werden, da die Zugfestigkeit von gutem, durchaus dichtem Mauerwerk im Mittel auf höchstens 20 kg pro qcm*) gerechnet werden darf, dabei ist man indes nie sicher, ob nicht die Zugfestigkeit überhaupt in Frage stellende grössere Risse im Mauerwerk vorhanden sind.

Nach von der Mechanik aufgestellten Formeln rechnet man die Wandstärke von Kugelkochern

$$s = \frac{D \cdot p}{4\ k_z},$$

von Zylinderkochern

$$s = \frac{D \cdot p}{2\ k_z},$$

wo D der Durchmesser des Gefässes in cm, p der Arbeitsdruck in Atmosphären Ueberdruck = Druck in kg/qcm, k_z = kg/qcm zulässiger Zugfestigkeitskœffizient des durch Nietung hergestellten Mantels.

So erhält man z. B. für einen Kugelkocher 3 m Durchm., der bis zu 6 Atm. Ueberdruck arbeiten soll, bei zweireihiger Nietung k_z = 350 (nach Bach)**) angenommen

$s = \frac{300 \cdot 6}{4 \cdot 350} = 1{,}3$ cm Eisenblechwandstärke; macht man für innere Abnützung 5 mm Zuschlag, so wäre die Kugel in 18 mm dickem Eisenblech herzustellen.

Ein zylindrischer Sulfitkocher mit 5 m Durchm. des Mantels, der bis zu 4 Atm. Ueberdr. angestrengt und dreireihig ver-

†) Wochenblatt 1902 Seite 953.

††) Wochenblatt 1903 Seite 503 und 1035.

*) Hütte, 18 Aufl. S. 352.

**) Bach. Maschinenelemente, 8. Auflage 1901 S. 178.

Digitized by Google

nietet werden soll, darf nach Bach nur auf $k_z = 395$ kg/qcm angestrengt werden, es wäre $s = \frac{500 \cdot 4}{2 \cdot 395} = 2{,}6$ cm $= 26$ mm Wandstärke notwendig.

Ein Natron-Zellstoffkocher von 1,3 m Durchm. 10 Atm. Ueberdruck mit doppelreihiger Nietung sollte 17 mm dicke Eisenbleche für den Mantel erhalten.

Ein Sulfitkocher 4 m Durchm. 4 Atm. Ueberdr. verlangt bei doppelreihiger Nietung 22 mm dicke Eisenblechtafeln, ein solcher von 5,6 m Durchm. und 4 Atm. Ueberdr. (wohl die grösste Dimension) mit dreireihiger Längsnietung sollte 30 mm dicke Eisenblechmäntel erhalten.

Da eine bestimmte Wandstärke der Kessel- und Kochermäntel gesetzlich nicht vorgeschrieben ist, sondern nur eine Wasserdruckprobe der Gefässe, so kommen oft recht bedeutende Abweichungen von diesen errechneten Werten vor.

So waren die schon 1880 von H. Fölzer Söhne in Siegen für Löhnberg gelieferten Kochkessel 4 m Durchm. 4 Atm. Ueberdr. nur 15 mm im Mantel stark. Diese Kessel sind heut (1904) noch im Betriebe. Eine durch vorzügliche Kesselschmiedearbeit berühmte sächsische Firma führte noch jüngst 5 m Durchm. Sulfitkocher für 4 Atm. Ueberdruck in dreifacher Längsnietung 19 mm stark aus, während Bachs Vorschriften 26 mm Blechstärke verlangen.

Der in Perlen 1886 durch Reissen von 6 Schüssen unbrauchbar gewordene Kocher von 4 m Durchm. für 4 Atm. Ueberdr. hatte nur 14 mm Blechstärke, das Material war, wie bereits erwähnt, Flussstahl.

In Amerika werden die stehenden Natron-Holzzellstoffkocher in ganzem Mantel, Böden und Mannlöchern zu einem Stück zusammengeschweisst geliefert.

Was nun die Nebenapparate der Kocher anbelangt, so sind dies besondere Laugenerhitzungseinrichtungen, wie sie Dixon nach einem amerikanischen Patent*) schon 1864 an Strohkochern in Form einer Heizschlange und Pumpe, Ungerer 1871 als Laugenkochkessel bei seinem Natronholzzellstoffverfahren, Dresel 1878*) als Röhrenerhitzungskessel mit automatisch wirkender Laugenzirkulation bei Holzzellstoffkochern anwendeten. Ferner sind die Rohstoffvorbereitungsgefässe hierher zu rechnen, wie der Strohlauge- oder Einweichkessel von Römer & Lahouse. Auch die Ueberdruckgefässe für Kochflüssigkeiten an Sulfitkochern sind zu erwähnen. Endlich die Abstossgefässe für fertig gekochte Stoffe mit den Kochflüssigkeiten.

Es ist selbstverständlich, dass die zuerst erwähnten Laugenerhitzer aus Schmiedeeisen bestehen und denselben Druck aushalten müssen, wie die Kocher selbst. Die zu zweit erwähnten Einweichkessel sind auch aus Eisen und arbeiten nur mit geringem oder gar keinem Druck. Ueberdruckgefässe für Sulfitlösungen müssen innen säurebeständig verkleidet und auch für den Kocherdruck berechnet sein.

Die Abstoss- und Aufnahmegefässe für Natronstoffe sind aus Eisen gefertigt und entlassen die freiwerdenden Dämpfe durch weite Abzugsschlote ins Freie. Das letztere ist bei diesen Einrichtungen der Sulfitstoffkochereien auch der Fall, sie sind aber gewöhnlich aus Holz gefertigt.

Es sollen nun einige früher bewährte und gegenwärtig benutzte Kochereieinrichtungen besprochen werden.

Kocher mit direkter Feuerheizung.

Das Kochen von Strohhäcksel oder von Holzhackspänen in mit direktem Feuer geheizten Kochern setzt voraus, dass entweder das Kochgut mit der Flüssigkeit durch starke Rührer in Bewegung erhalten wird, oder dass der Kessel sich dreht, oder dass ein innerer Mantel aus gelochtem Blech das Stroh oder das Holz von den geheizten Kesselwänden ferne hält.

F. Thiry in Huy (Belgien) hat fest montierte, liegende Kocher mit inneren starken Rührarmen und Ketten und direkter

*) Hofmanns Handbuch II. Aufl. S. 1155.

*) M. Schubert Cellulosefabriaktion, II. Aufl., 1897, S. 90.

Digitized by Google

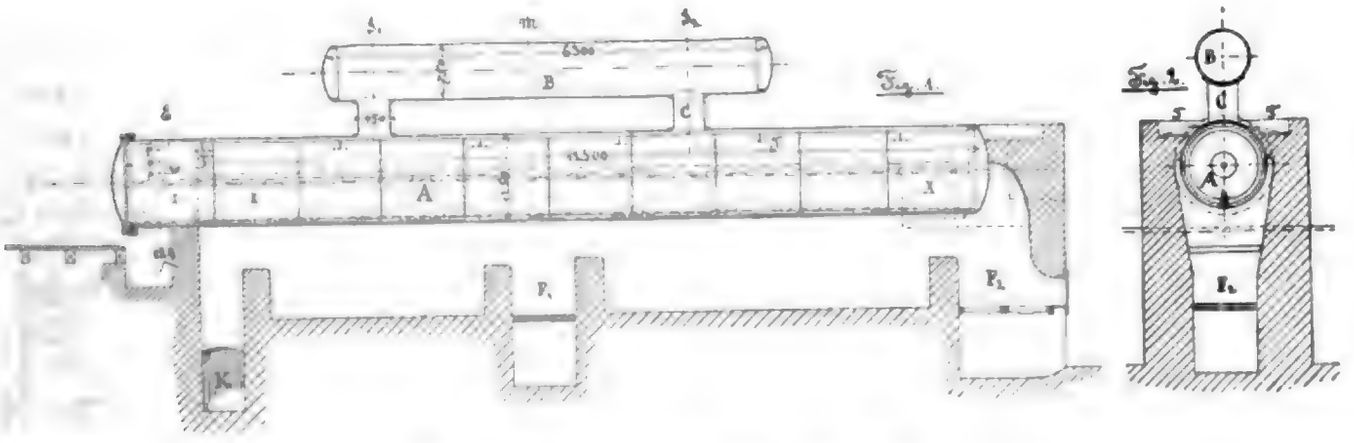
Feuerheizung mit gutem Erfolge angewendet.

Houghton ist als Erfinder der in horizontale Kocher einschiebbaren zylindrischen Käfige aus gelochtem Bleche zu nennen. In die Käfige kam das Kochgut, so dass es die von Dresel und Lee mit direktem Feuer geheizten Kocherwände nicht berührte. Sinclair und Mc Nicol brachten in den stehenden zylindrischen Kochern einen Mantel aus gelochtem Blech an, so dass auch hier die Kochflüssigkeit zwischen der direkt geheizten Kocherwand und dem inneren Blechmantel, sowie durch den Inhalt zirkulieren konnte, das Kochgut aber abgehalten war, die geheizten Kocherwände zu berühren.

Die frühere Natronholzzellstofffabrik »Cellulosefabrik Nurmis bei Wiborg in Finland« hatte Kugelkocher, welche in einem ofenähnlichen gemauerten Gehäuse sich drehend, von einem Koksfeuer umspült waren. Die 1872 in Betrieb gekommene Cellulosefabrik Cöslin und später die Cellulosefabrik in Salach (Württemberg) haben die ersten Betriebsjahre direkte Feuerbeheizung ihrer aufrechtstehenden Sinclair-Kocher angewendet, gingen aber später zur Heizung mit direktem Dampf über.

Die direkte Feuerheizung dürfte nur noch in wenigen Fabriken benutzt werden.

Verfasser hatte in Alt-Damm und Aschaffenburg den Betrieb mit solchen Kochern mehrere Jahre zu leiten, und gibt Taf. 164 Fig. 1 und 2 Längsschnitt und Querschnitt von solchen Holzzellstoffkochern, wie sie in Alt-Damm nach Lee's, in Aschaffenburg nach Dresels Vorschriften eingerichtet waren.



Taf. 164. Natronholzzellstoffkocher. 1875.

Beschreibung: Fig. 1. Längsschnitt der Kochereinrichtung: A Kocher mit Deckelverschluss am linken Ende, B Dom, C Verbindungsstutzen, T Träger des Kochers, p, p, p drei Probierhähnchen, w Hahn mit offnem Laugenstandrohr, E Einlassventil für die Kochlauge, Ab Ablassventil, S_1 und S_2 Sicherheitsventile, jedes 62 mm l.-Durchm. mit Hebelbelastung, jedes hat an seinem Stutzen ein Federmanometer, M Ablassbahn für den Dampf mit anschliessendem Ablassrohr nach dem Braunlaugebassin, F_1 und F_2, die 2 Feuerungen, K Fuchskanal nach altem Arrangement, I, II . . . X bedeuten die zehn gelochten Spansiebe, an einem Ende mit Pasquil-Deckelverschluss und mit 2 Rollen ausgestattet, die auf einer der Länge nach im Kocher A liegenden ⊥ Schiene und zwischen 2 Seiten-Führungsschienen das Einfahren und Herausziehen der Spansiebe ermöglichten. Fig. 2. Querschnitt durch den Kocher mit Dom und Feuerung.

Uebereinstimmend hatten die englischen und deutschen Kocher etwa 12,5 m Länge 1,25 m l Durchm., einen Dom von 0,75 m Durchm. 6,3 m Länge mit 2 oder 3 Verbindungsstutzen. Die Heizfläche betrug 23 qm, die Rostfläche zweier Feuer 2,7 qm.*)

*) Dies ist ein Missverhältnis (H : R. — 8,5 : 1, indem bei unseren Dampfkesseln H : R — 25–35 : 1 eingehalten wird. Man arbeitete so forciert und mit Wärme-, d. h. Kohlenverschwendung!

Digitized by Google

Verfasser änderte dieses ungünstige Verhältnis, indem er zwei nebeneinanderliegende Feuer am einen Ende des Kochers mit zusammen nur 1,5 qm Rostfläche anordnete und die Feuerung in der Mitte des Kochers beseitigte. Die Heizfläche wurde auf 25,5 qm vergrössert, dadurch erreichte man das günstigere Verhältnis H : R = 17 : 1 und konnte doch noch mit hinreichender Forcierung arbeiten.

Da nun die vordere Quernaht nächst dem Feuer F_2, Fig. 1, Taf. 164 unter der Hitze des ersten Feuers stark zu leiden hatte, wurde für den ersten Teil des Kessels ein Schutzgewölbe (nach den punktierten Linien der Taf. 164 Fig. 1) angeordnet, was sich als zweckentsprechend erwies. Eine lange durchgehende Feuerplatte aus bestem Schweisseisenblech für den zuerst vom Feuer getroffenen Teil des Kessels angeordnet, war ebenfalls von günstiger Wirkung. Schliesslich habe ich die Rostfläche R der Kocher auf 1,2 × 0,6 = 0,72 qm, bei H = 24 qm verkleinert, also H : R = 33 : 1 und brachte trotzdem in 4 Stunden den Kocher schon auf Druck.

Bei Fabriks-Vergrösserungen wurden neue Kessel aussen und innen verstemmt verlangt und geliefert; ausserdem wurden Undichtheiten des Kochers, sobald sie starkes Ausfliessen der Lauge erkennen liessen und sich im Feuerzuge calcinierte Soda bildete, durch gewissenhaftes Nachstemmen beseitigt.

Was den Füllraum der Kocher anlangt, so enthielten die 10 Siebe aus gelochtem Blech jedes 1,12 m l Durchm., 1,18 m lang, 11,6 cbm Inhalt bei 15,8 cbm Gesamtraum des Unterkessels. Aufgepumpt wurde der Unterkessel mit etwa 9,5 bis 10 cbm Lauge (im Mittel 4% Na_2O-Gehalt) etwa bis zum mittleren Probierhahn Taf. 164, Fig. 1. Die 10 Siebe enthielten in gehackten u. vermahlenen Spänen 4 fm ∞ 6 rm geschältes ∞ 7 rm rohes Rundholz (Stoffergebnis je nach Kiefernholzsorte 650 bis 750 kg lufttr. ungebl. Cellulose).

Auf 100 kg Stoff wurden 1875 bei alter englischer Einmauerung mit 2 Feuern 115 bis 112 kg gute schlesische Steinkohle (Preis der Kohle: Königsgrube frei Fabrik 2 M. die 100 kg) verbrannt. Bei H : R = 33 : 1 sank der Kohlenverbrauch auf 100 kg pro 100 kg ungebl. Stoff.

Bevor Erfahrungen in schonender Beheizung und schneller Beseitigung von Defekten gewonnen waren, brachten die Undichtheiten der Kocher vielen Aufenthalt, der Feuerzug verlegte sich nach einer Anzahl von Kochungen mit calcinierter Soda, so dass die Feuer nicht ordentlich brannten und das Fertigwerden der Koche oft sehr verzögert wurde. Es war eine grosse Not, und Angst für den techn. Leiter und den Reparateur!

Die einseitige forcierte Erhitzung des Unterkessels brachte auch hin und wieder stärkere Defekte, so passierte es dem Verfasser, dass unter Druck eine Quernietnaht etwa auf $^3/_4$ des ganzen Umfanges riss und ein grosser Teil der braunen Lauge ausfloss. Ein andermal brach das Vierkant des Dampfabblasehahnes ab, man konnte die 10 Atm. Ueberdr. nicht ablassen, der Kocher blieb stundenlang unter Druck stehen. All derlei Vorkommnisse hatten schwerere Unfälle an diesen Kochern glücklicherweise nicht zur Folge. Ursache zur Explosion scheinen demnach grössere Undichtheiten an diesen Kochern mit Holz und Laugeinhalt nicht zu geben.

Diese Kocher mit Feuerheizung brachten zunächst einen durch Kohlenverschwendung und Reparaturen verteuerten, unruhigen Betrieb mit sich, der weiter noch durch ein umständliches zeitraubendes Oeffnen und Schliessen der Kopfdeckel, ferner durch das Ein- und Ausfahren der Siebe erschwert und verteuert wurde. Die Kopfdeckeldichtung war zudem unzuverlässig, solange man sich auf die Metalldichtung allein verliess. Erst nachdem man gelernt hatte, die Hartbleinut des Deckels mit feuchtem Zellstoff zu füllen, war letztere Schwierigkeit überwunden.

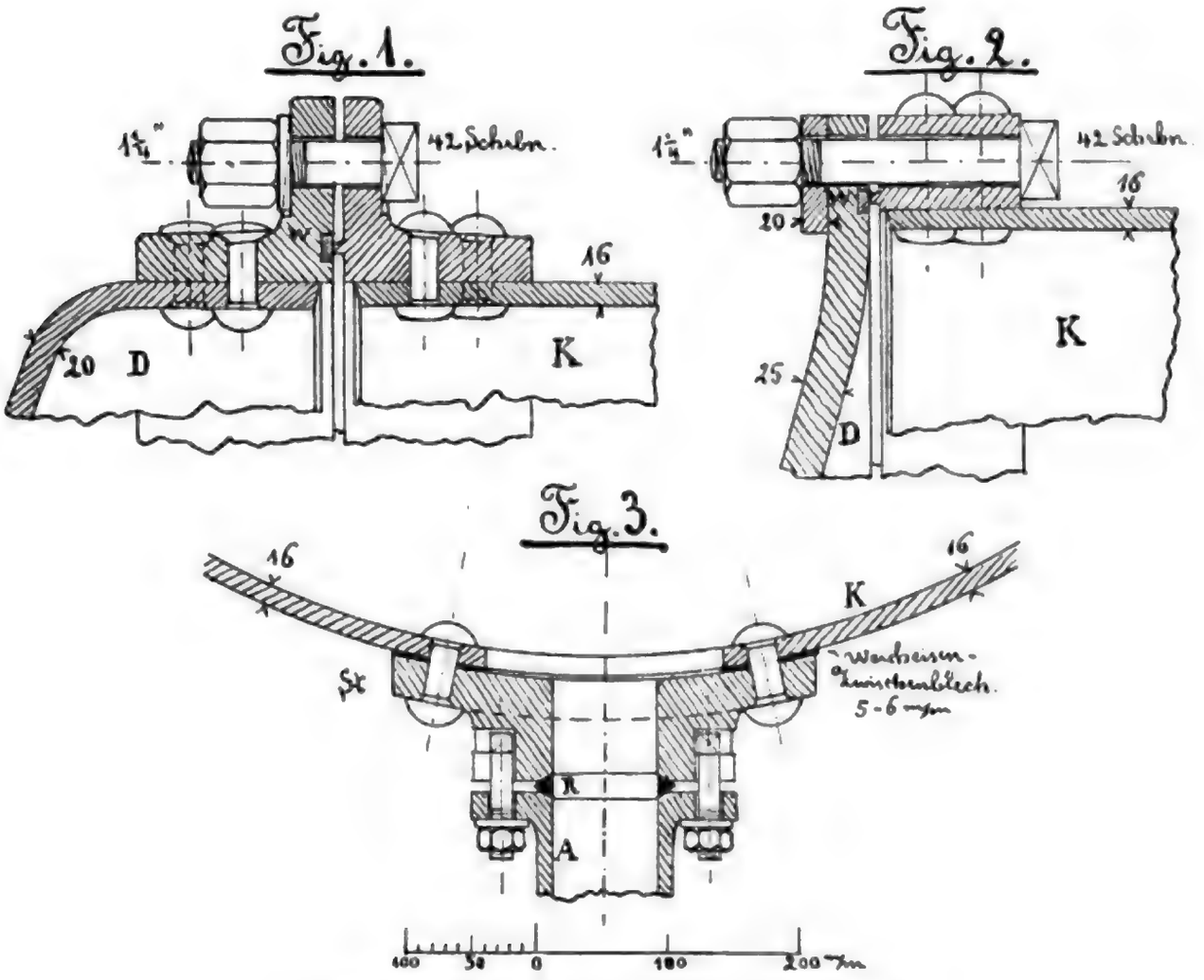
Es blieb aber immer noch die umständliche, teure Füllung der Siebe mit Spänen und Entleeren von Stoff, welche nur mit Hilfe von Transport- und Kippeinrichtungen und Anlage von Ausfahrgeleisen für vorrätige

Digitized by Google

Reservesiebe erleichtert werden konnte.

Was bei einem solchen durch unzweckmässige Einrichtungen gehemmten Betriebe eine energische Leitung zu leisten im stande ist, erfuhr Verfasser selbst. In Altdamm wurden 1875 mit 2 Kochern in 24 Std. bis zu 3 Kochungen, à Kocher also $1^1/_2$ Kochungen fertiggebracht. In Aschaffenburg trieb man die Leistung von 3 Kochern in 24 Stunden auf $10^1/_2$ Kochungen, à Kocher also auf 3,5 Kochungen. Die auf die Kochung durchschnittlich verwendete Zeit schwankte darnach zwischen 16 Stunden im ersten und wenig über 7 Stunden im zweiten Falle.

Bedenkt man, dass ab und an der eine oder andere Kocher durch Undichtwerden Stillstand erfuhr, so dürfte in Aschaffenburg auf die Kochung mit allen Nebenarbeiten etwa nur 6—$6^1/_2$ Stunden Zeit zu rechnen sein.



Taf. 165 Details des Natronholzzellstoffkochers. 1875.

Beschreibung: Fig 1. Alter englischer Kopfverschluss mit 2 starken geschweissten Winkeleisen und 42 St. $1^1/_4$" geschmiedeten, im Schaft ungedreht gelassenen Schrauben aus bestem schwedischen Holzkohleneisen, Kocherblechstärke 16 mm, Bodenstärke 20 mm. Die Dichtungsringnut W des Deckels D 20 mm breit 10 mm tief, ist mit Hartblei ausgegossen; der vorretende Dichtungsring des Kochers K hat 8 mm Höhe, vorne 7 mm, hinten 10 mm Breite.

Fig. 2. Späterer deutscher Kopfverschluss mit massivem Ring am Kocher K und aus einem Stück hergestelltem 25 mm starkem Blechdeckel, verstärkt durch eine 20 mm dicke Ringauflage. Deckel- und Ringauflage sind durch Nietung zu einem Stück verbunden.

Figur 3. K 16 mm dickes Kesselblech des Kochers, St gusseiserner Stutzen mit gewölbtem Flansch, angeschliffener Gusseisen-Ringlinse R und Einhängeschrauben (4 oder 6 Stück, je nach Weite der Oeffnung,) A Armaturstück (Ventil, Hahn oder dgl.) mit Anschliff für die Linse R.

Digitized by Google

Nach diesen Betriebserfahrungen kann man auf 1 Kocher der oben beschriebenen Art im Maximum pro Jahr 800 t tr. ged. Holzzellstoff Fabrikationsleistung rechnen.

Taf. 165 zeigt einige Einzelnheiten des Deckelverschlusses Fig. 1 nach bewährter englischer, Fig. 2 nach bewährter deutscher Ausführung, Figur 3 die solide Verbindung und Abdichtung mit einer Linse aus dichtem Gusseisen unter Anwendung zweier Kugelkalottenflächen.

Der bereits oben S. 366 erwähnte Dreselsche Kochapparat ist ein zylindrischer Kocher mit vertikaler Achse, er ist feststehend montiert.

Der Erhitzungskessel besteht aus einem Bündel gerader Röhren, die in Rohrwänden zweier ausserhalb des Ofens befindlichen Kammern dicht eingerollt sind. Die Röhren liegen unter einem Winkel von etwa 15 bis 20° zur Horizontalen in einem durch Feuer geheizten Ofen. Die höher liegende Rohrwand-Kammer ist mit dem oberen Teile des stehenden Kochers, die tiefer liegende Rohrwandkammer mit dem tiefsten Punkt des Kocherbodens verbunden. Ein falscher Boden trennt das Holz, resp. den Stoff vom unteren mit Lauge gefüllten Teil des Kochers. Die Rohrverbindungen und das ganze Arrangement sind so getroffen, dass beim Heizen des Erhitzungskessels mit schrägstehenden Röhren eine selbsttätige Laugen-Zirkulation unterhalten wird.

Diese Einrichtung und das Verfahren haben sich in der Fabrik des Herrn Dresel in Dalbke sehr bewährt. Seit 1877 sind nach Mitteilung des Erfinders dort drei solcher Zirkulationskocher mit direkt geheizten Laugenerhitzungskesseln im Betriebe, ohne dass grössere Reparaturen nötig waren. Die stehenden Kocher lassen sich sehr bequem und schnell füllen und entleeren, sie sind auch verhältnismässig billig Die Kochung ist in 2½—3 Stunden erledigt. Man kann im Kocher den Stoff auswaschen. Mit 8—9 kg Chlorkalk lassen sich 100 kg Stoff schön weiss bleichen.

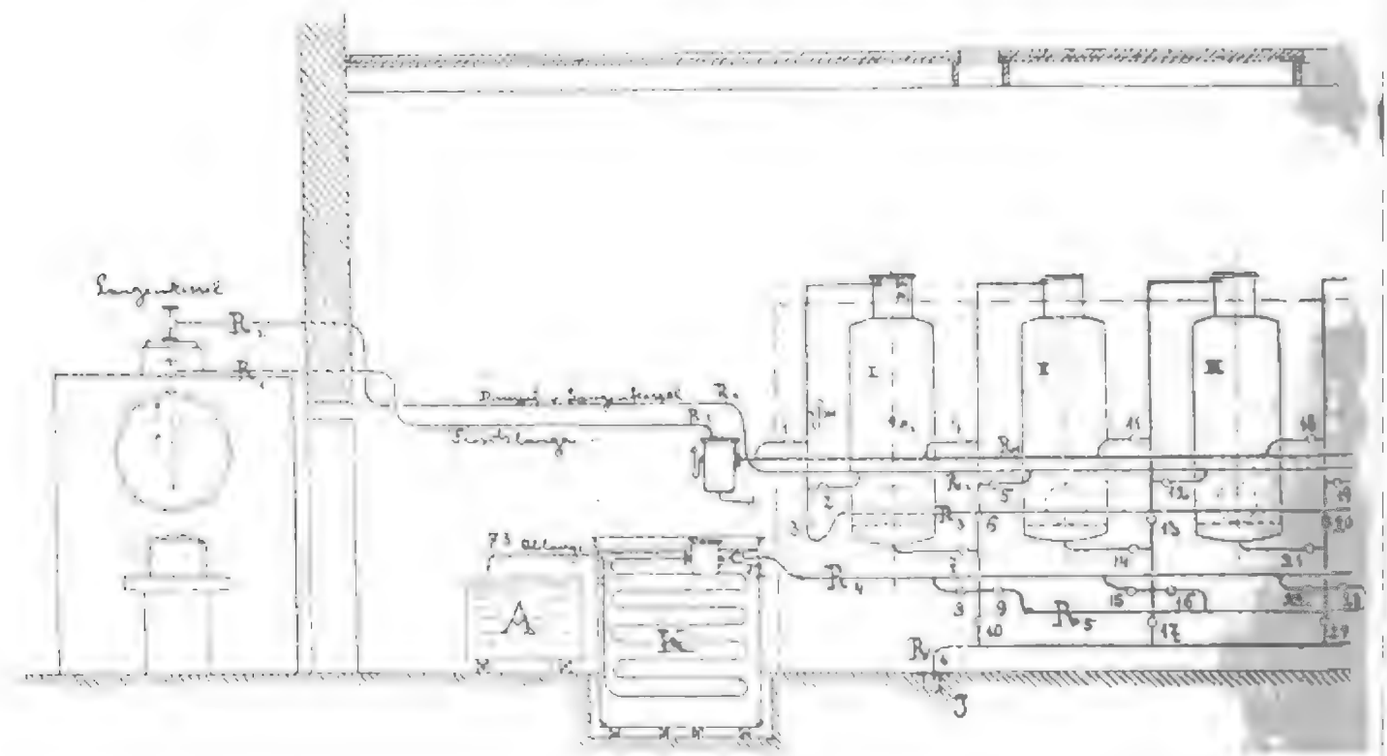


Fig. 166. Ungerers Cellulose.

Der Chemiker Albert Ungerer in Wien schlug 1871 vor, die Aetznatronlauge zur Holzzellstofffabrikation in einem besonderen Dampfkessel zu erhitzen und sich zur Aufschliessung des Holzes eines Diffusionsapparates zu bedienen. Er nahm Patente

Digitized by Google

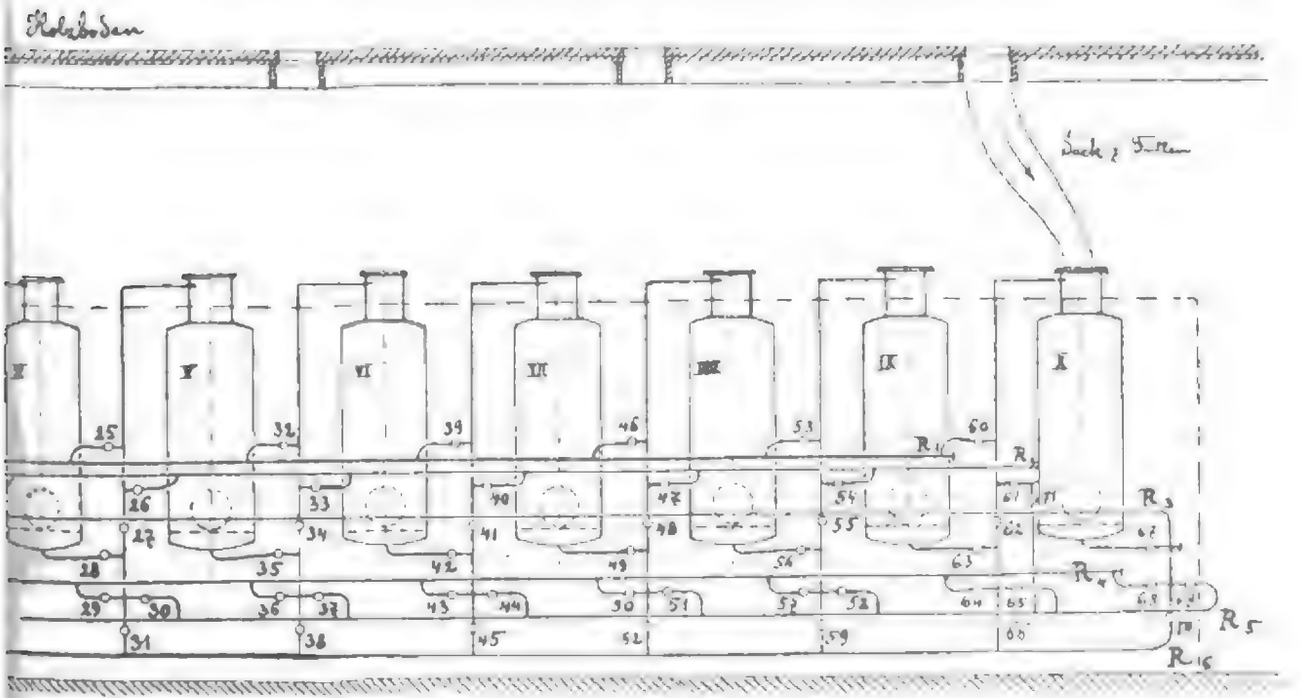
und richtete mehrere Holzzellstofffabriken ein.

1878 hatte Verfasser Gelegenheit, einen solchen Ungerer'schen Apparat bei Herrn Papierfabrikant R. Keferstein in Sinsleben bei Ermsleben a. Harz zu studieren, derselbe ist Fig. 166 schematisch dargestellt.

Links in einem besonderen Raum steht ein Laugenkessel, am besten ein einfacher Zylinderkessel, derselbe wird mit Aetznatronlauge gefüllt und je nach Dampf- und Frischlauge-Verbrauch mit gleicher Lauge nachgespeist. Der Kessel liefert Dampf durch Rohr R_2 und heisse frische Lauge (6—8 Atm. Ueberdr.) durch Rohr R_1.

Die Frischlauge kann durch die Ventile 1, 4, 11, 18, 25, 32, 39, 46, 53 und 60 direkt in die 10 vertikalen Hauptrohre und in den Stutzen der Kochapparate I bis X geleitet werden. Ebenso kann auch dem Frischdampf vom Kessel mittelst der Ventile 2, 5, 12, 19, 26, 33, 40, 47, 54 und 61 derselbe Weg angewiesen werden. Lauge oder Dampf, die in einem der Kocher I bis X gewirkt haben, können unterhalb des falschen Bodens durch die Ventile 7, 14, 21, 28, 35, 42, 49, 56, 63, 67, in das Vertikalrohr des nächsten Kochers gelangen. Hierdurch ist die einfache Verdrängung der Flüssigkeit von I nach II, II nach III etc. durch den ganzen Apparat hindurch ermöglicht, Rohrleitung R_3 (die dritte Längsleitung von oben) ermöglicht diese Verdrängung, auf der die Wirkung des Apparates mit beruht, von X nach I hin. Rohrleitung R_4 erlaubt das Abdrücken der Ablauge aus irgend einem der Kocher durch den Kühler K nach dem Messgefäss A. R_5 ist als Reserverohr für den gleichen Zweck zu betrachten.

R_6 endlich kann zum Ablassen gebrauchten Dampfes in die Rinne J benutzt werden, wenn man nicht vorzieht, denselben mittelst R_4 durch den Kühler K abzuführen.



Kochapparat. Sinsleben 1878.

Arbeiten mit dem Apparat. Apparat I ist fertig mit frischem Holz gefüllt, II ist fertig gekocht, man hat die letzte frische Lauge, die auf II gelassen war, mit Dampf von II nach III übergedrückt (wobei III nach IV, IV nach V etc. etc. verdrängt

Digitized by Google

wurde). II enthält gespannten Dampf, der zum Vorwärmen des Holzes in I benutzt werden soll; zu dem Zwecke öffnet man die Ventile 14, 16, 69, 3, 7 und 10, oder man kann 10 geschlossen lassen und dafür 8, 72 und 73 öffnen, so geht der Dampf in die Kühlschlange und das Kondenswasser in den Messkasten A.

Ist der Dampf in II und I, nach den (an jedem Steigrohr angebrachten) Manometern m gleich etwa 2 Atm., so schliesst man (für Kocher I) Ventil 7 und 3; (für II) schliesst man Ventil 14 und öffnet 6 u. 10 oder für letzteres besser 8, 72, 73, lässt also aus II vorn oben den Dampf weg, zum Schluss öffnet man 14 und 17 oder 14, 15, 72 und 73, bis das Manometer am Steigrohr des Kessels II Null zeigt, dann kann das untere Mannloch des Kessels II geöffnet und der Kocher geleert werden. Bei diesem Oeffnen und Leeren kann der Kessel III mit letzter frischer Lauge versehen und von dieser die braunen Laugen von III und IV, von IV nach V etc. und von X nach I verdrängt werden. I erhält die erste braune, bereits stark erschöpfte Lauge. Es sind dafür folgende Ventile offen 11, 21, 20, 28, 27, 35, 34, 42, 41, 49, 48, 56, 55, 63, 62, 67 und 3, I füllt sich dadurch allmählich.

Nunmehr wird von III die letzte reinste Lauge durch Dampf nach IV, die Lauge von IV nach V etc., X nach I verdrängt. I erhält also bereits die zweite Lauge; die erste Lauge ist total erschöpft und wird zu bestimmt abgemessenem Quantum nach A ausgetrieben, es sind folgende Hähne offen 12, 21, 20, 28, 27, 35, 34, 42, 41, 49, 48, 56, 55, 63, 62, 67, 3, 7, 8, 72, 73.

Inzwischen ist Kocher II mit frischem Holz gefüllt. Es wiederholt sich für II das oben für I Gesagte, von III dient der Dampf zum Vorwärmen des Holzes in II; I erhält die dritte Lauge, die zweite Lauge von I wird dabei nach II verdrängt etc.

Der Kocher I empfängt allmählich 4, 5, 6, 7, 8 immer reiner werdende Laugen. Als 9. Lauge erhält Kocher I frische Lauge vom Kessel, dabei erhält IX, der frisch mit Holz versehen und gedämpft war, die braune Lauge von VIII als erste, die Ventilöffnungen sind dabei: 1, 7, 6, 14, 13, 21, 20, 28, 27, 35, 34, 42, 41, 49, 48, 56 und 55. Zeigt IX den Druck des Kessels so sind I—IX sämtlich voll von Lauge bis unter den Deckel. Den Laugenstand kann man durch die an jedem Kocher angebrachten Probierhähne p_1 und p_2 (I) ersehen. Nunmehr wird die letzte Lauge von I mit Dampf nach II übergedrückt, von IX wird die letzte Lauge nach A abgedrückt, Ventilöffnungen: 2, 7, 6, 14, 13, 21, 20, 28, 27, 35, 34, 42, 41, 49, 48, 56, 55, 63, 64, 72 und 73.

Endlich der Dampf von I zu dem inzwischen in X eingetragenen frischen Holze geleitet, Ventilöffnungen 7, 9, 65, 62, (67 und 70 kurz geöffnet, damit die Luft entweichen kann, dann wieder geschlossen, wenn bei J Dampf kommt) gleichen Druck in I und X abwarten, dann Ventile 9, 65 und 62 schliessen.

Dampf aus I durch Oeffnen der Ventile 7, 8, 72 und 73 oder 7, 8 und 10 aus dem Kocher I ablassen, schliesslich denselben öffnen und leeren.

Das Holz ist also nacheinander mit immer reiner und reiner werdenden Laugen behandelt und ist der erhaltene Stoff mit richtiger Laugenstärke und Temperatur, sowie in richtigem Tempo behandelt, ausgezeichnet rein und leicht bleichbar.

Dieses Ungerer'sche, von theoretischem Standpunkte aus ideal zu nennende Diffusionsverfahren ist auf wenige Fabriken beschränkt geblieben und in der einzigen Fabrik, die noch darnach arbeitet, in Stuppach (Oesterreich), wohl sehr vereinfacht; an einigen Stellen hat man von vornherein nur 6 oder wohl auch nur 3 Kocher in Ueberdrucksystem angewendet. Der teure, aufmerksamste Bedienung voraussetzende und viele Reparaturen veranlassende Apparat konnte den einfacheren Kocheinrichtungen nicht dauernd Konkurrenz machen.

Einer der unbestreitbaren Vorteile des Verfahrens ist der, dass die den Kocher

Digitized by Google

verlassenden braunen Laugen nicht mehr alkalisch, sondern sauer reagieren, also bezüglich Lösekraft der Inkrusten völlig erschöpft sind, aber es ist nicht zu übersehen, dass der Teil der letzten frischen Lauge, welcher am fertig gekochten Stoffe hängt, durch Auslauge-Einrichtungen als dünne, gelb gefärbte Lauge zurückgewonnen und zum Ansetzen frischer Lauge mit benutzt werden muss. Es ist indes anzuerkennen, dass Ungerer mit verhältnismässig wenig Alkaliverlust und mit geringem Druck und Temperatur (8 Atm. ≘ 174° C bei Nadelholz, 6 Atm. ≘ 164° C bei Laubholz) arbeitete. Geringen Alkaliverlust erreichte er aber nur durch gute Wiedergewinnung, der Aufwand an Alkali überhaupt war hoch.

Der Sinslebener Apparat Figur 166 hatte sehr kleine Dimensionen, jeder der 10 Kocher hatte nur 0,8 m Durchm., 1,8 m Füllraumhöhe. Der Spanfüllraum betrug nur etwa 1 cbm. Man rechnete, dass 0,42 fm Holz in Spanform hineingingen und etwa 62 - 63 kg lufttr. Nadelholz-Cellulose gewonnen wurden. Es wurde mit 805 l 11° Bé Aetznatronlauge 1 Kochung fertig. Nach Tabelle IV, S. 87 dieses Abschnittes, entspricht das 0,805 . 100,7 = 81,06 kg Na_2CO_3-Aufwendung oder 95,4 (85%) Na_2CO_3-Aufwendung, d. h. auf 100 kg Stoff brauchte Ungerer 150 kg Handelssoda. Sodaverlust war etwa 20% = 30 kg Handelssoda pro 100 kg lufttr. Stoff. Uebrigens sollen diese Verhältnisse nicht für eine grosse Anlage als zutreffend geschildert sein, in letzteren ist noch geringerer Sodaverlust konstatiert.

Kocher, mit direktem Dampf geheizt, wurden wie für Lumpen so auch zum Herstellen gelben Strohstoffes schon lange angewendet. Die bewährten Zylinder- und Kugelkocher für Kochen von Stroh waren bereits in diesem Abschnitt S. 54 – 58 beschrieben und durch Fig. 5 bis 9 zur Anschauung gebracht.

Dieselben Kocher sind auch für Strohkochen vielfach, für Holzkochen vereinzelt*) angewendet, wo es sich um Herstellung von weissem Zellstoff handelt. Statt Kalkmilch (beim Kochen gelben Strohstoffes) tritt dann hier Aetznatronlauge ein. Da sich die Kochlauge durch den sich kondensierenden Heizdampf je länger je mehr verdünnt, so muss sie natürlich von solcher Stärke sein, dass sie den letzten Teil der Inkrusten auch bei erfolgender Verdünnung noch gründlich zu lösen vermag.

Da das Stroh in grossen, langsam drehenden Kugel- und in achsialdrehenden, zylindrischen Kochern sich gern zu Nestern zusammenknäult, die nicht genügend durchkochen, so haben Julius Römer-Steyrermühl, Lahouse u. a. Kocher eingeführt, die um Zapfen drehen, deren Mittellinie die Längsachse des zylindrischen Kochers rechtwinklig schneidet. Da das Kochgut bei einer Drehung zweimal von einem Boden zum anderen stürzt, hat man diese Kocher Sturzkocher genannt.

Man hat nach den Verfahren Römer und Lahouse das Fig. 167 dargestellte Arrangement getroffen.

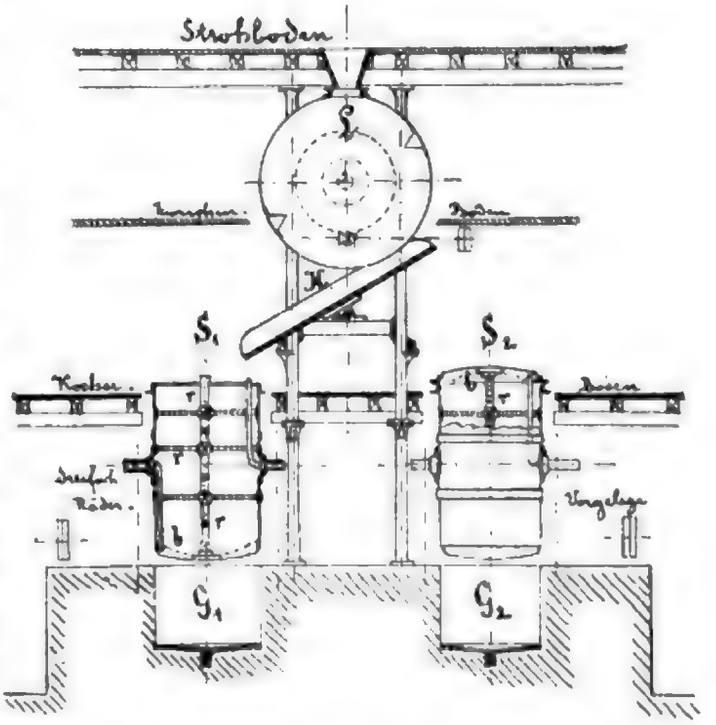
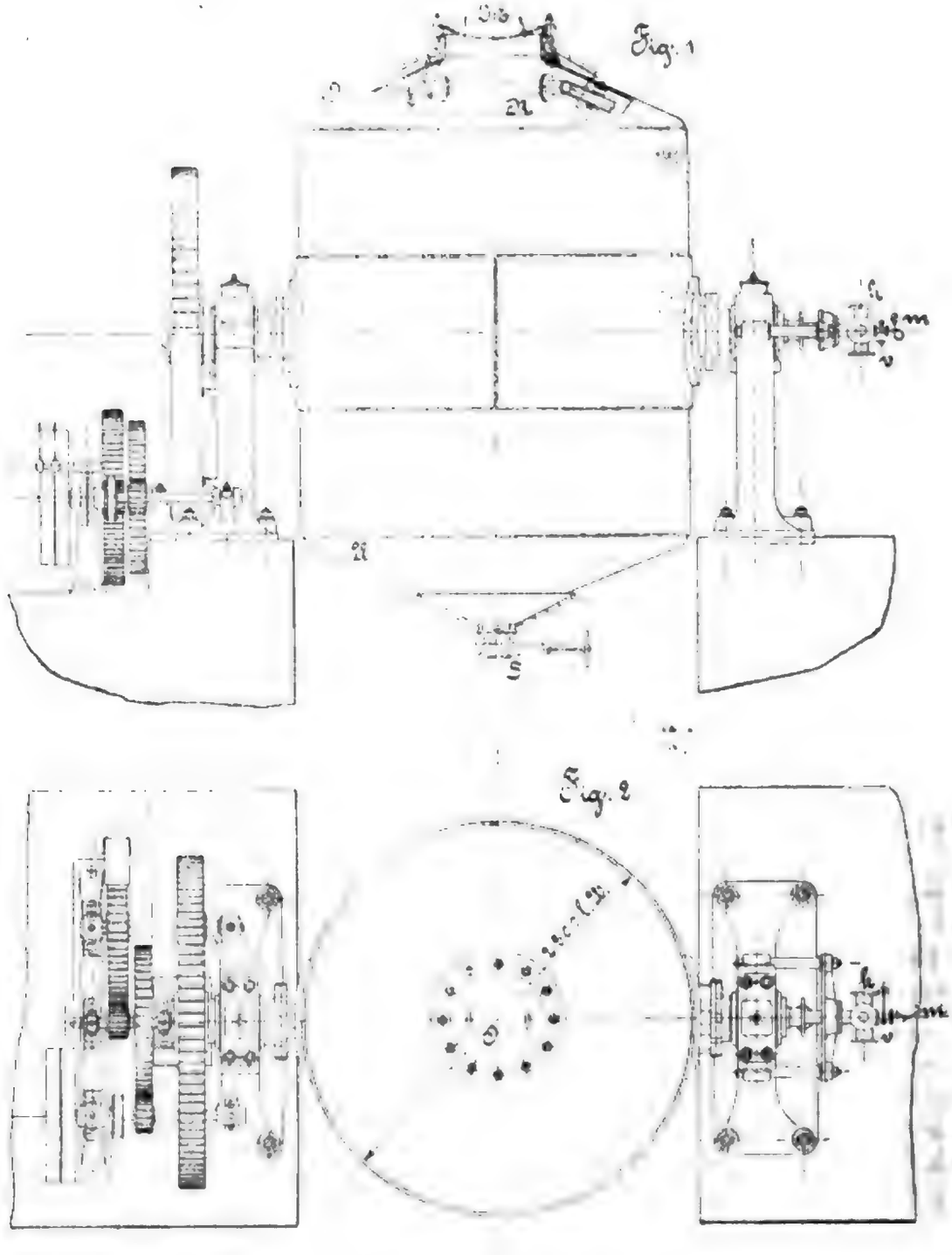


Fig. 167. Strohstoffkocherei. 1872.

1000 kg Strohhäcksel kommen mit einer starken, 130 kg (70/72°) Na OH enthaltenden Aetznatronlauge in einen kugel-

*) Lönnerberg in Schweden wandte zum Aufschliessen von Holz mit Aetznatronlauge Kugelkocher an.

Digitized by Google



Taf. 168. Neuer Sturzkocher. Germania, Chemnitz. 1903.

förmigen Apparat oder Lauger L, von etwa 2,8 m Durchm., wo während mehrerer Stunden Drehung eine gründliche Durchmischung und Durchtränkung des Strohes bewirkt wird.

Durch die Kipprinne K gelangt das gelaugte Stroh in einen der Sturzkocher S_1 u. S_2, die mittels durchlochter Böden b und einem System durchlochter Gasröhren r zur Verteilung und Durchdringung des Kochgutes mit Kochdampf und Waschwasser besonders geeignet sind. Die Sturzkocher haben 1,56 m Durchm., 3 m Länge. Während der Lauger etwa 11 cbm Inhalt hat, ist der Füllraum der Sturzkocher je nur etwa 5,7 cbm, aber das Stroh ist auch nach

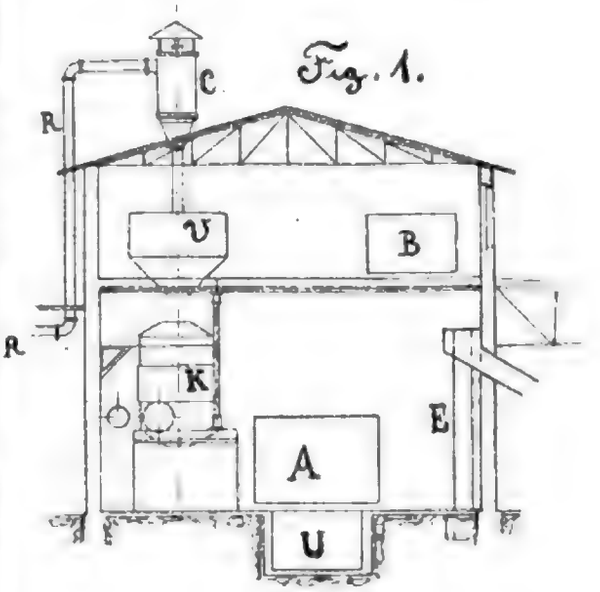
Digitized by Google

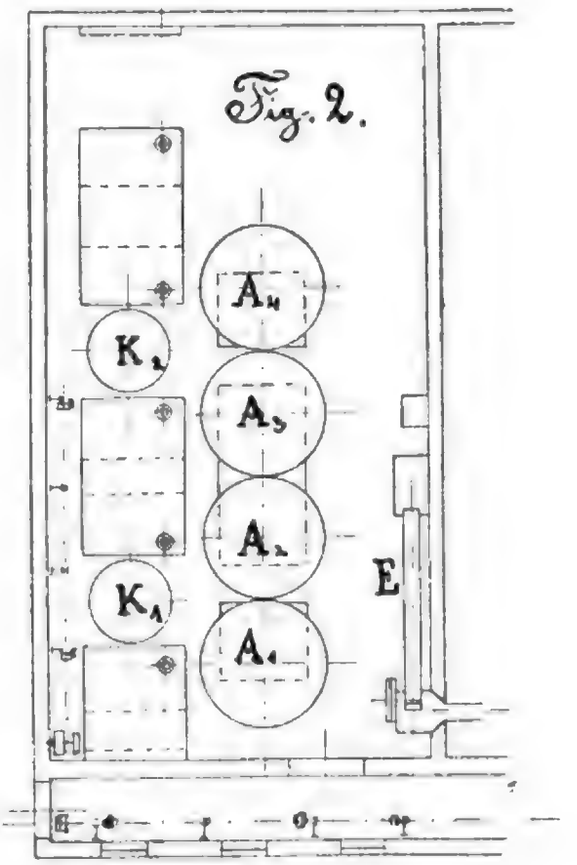
der Laugendurchtränkung auf weniger als das halbe Volumen zusammengegangen. Römer kochte nun mit 4½ Atm. Ueberdr. 4—5 Stunden bei fortwährender Drehung der Sturzkocher und wusch mit auf 30 bis 35° vorgewärmtem Wasser den Stoff dreimal aus, wonach das Waschwasser klar abfloss. Der Strohstoff wird nach Abnehmen des Deckels in die Abtropfgrube unter dem Kocher entleert. Römer gewann 50% Strohstoff, der mit 15—8 kg Chlorkalk auf 100 kg Stroh die gewünschte hohe oder geringere Weisse erhielt.

Ein Sturzkocher neuer Bauweise für Kochen von Stroh ist Tafel 168, Fig. 1 im Aufriss, Fig. 2 im Grundriss dargestellt. Solche Kocher hat die Maschinenfabrik Germania (vorm. J. S. Schwalbe & Sohn), Chemnitz in einer Reihe von Ausführungen gebaut.

Der Kocher hat 2,8 m Durchm., ist 3 m ohne Kegelansätze, 4,15 m mit Kegelaufsätzen lang, hat also einen Füllraum von etwa 22 cbm. und fasst bei Laugen und Nachfüllen etwa 3000—3500 kg Strohhäcksel. An der einen Kegelspitze O befindet sich ein Mannloch M 700 mm l Durchmesser mit einem nach innen gewölbten Blechdeckel mit 12 Stück 1¼" Klappschrauben verschlossen. An der anderen Kegelspitze U befindet sich ein Stoffschieber S 150 mm l Durchmesser, der das Entleeren des Inhaltes unter Druck nach den Auswaschgefässen ermöglicht. Auf der linken Seite des Kochers befindet sich ein dreifaches Rädervorgelege mit Riemenantrieb, rechts befindet sich ein hohler Zapfen, die Stopfbüchse mit dem Kreuzstutzen k für die Ein- und Ausgangsventile für Frischdampf, Abdampf, frische Lauge und Wasser. An diesem Kreuzstutzen befinden sich noch ein Sicherheitsventil v und ein Manometer m zur Erkennung des Druckes im Kocher. Die Heizung geschieht mittels eines Ringrohres R, welches konzentrisch um das Mannloch angeordnet ist.

Es hat sich im Betriebe herausgestellt, dass auch in diesen kurzen Kochern eine





Taf. 169. Moderne Strohstoff-Kocherei.

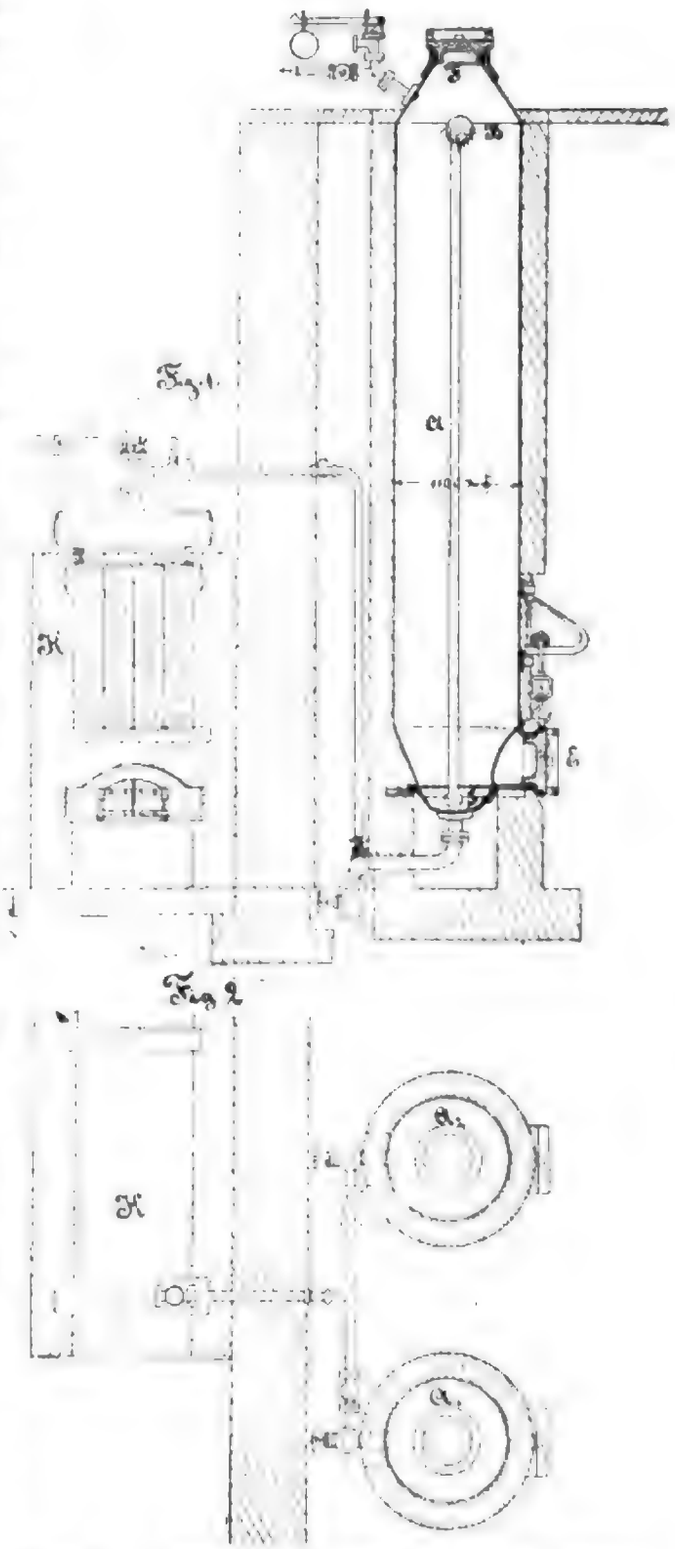
Einrichtung zum Wenden des Häcksels nicht entbehrt werden kann. Dieselbe besteht beispielsweise aus einer schmalen Blechwand, die diametral an den Kocherwänden angenietet ist und so gleichzeitig den Kocher versteifen hilft. Dieser neue Kocher zeigt eine sehr vereinfachte Bauweise und gewährt ein bequemes, schnelles Arbeiten,

Digitized by Google

so besorgt der Kochdampf das Entleeren des Kochers und den Transport in die Auslaugegefässe. Das tadellose Durchkochen des Strohes unter Anwendung von Wendeeinrichtungen für das Kochgut beweist auch, dass ein Durchsetzen desselben mit gelochten Röhren wie beim Sturzkocher Fig. 167 entbehrlich ist.

Taf. 169, S. 375 gibt Fig. 1 einen Querschnitt, Fig. 2 einen Grundriss einer modernen Strohstoff-Kocherei wieder. Mittels eines Ventilators wird das Strohhäcksel durch das Rohr R in eine Zyklone C (vergl. diesen Abschnitt S 148 und S 151; Fig. 30, 31, 35) geblasen, geht durch eine (nicht mitgezeichnete) Reinigungsmaschine und fällt in einen geräumigen Vorratskasten V, aus welchem dass schnelle Füllen und Einstampfen des Häckels in einen der Sturzkocher K_1 und K_2 möglich ist. Nach Fertigkochen wird an dem nach unten gestellten Schieber S des wie Taf. 168 konstruierten Kochers ein Abstossrohr, welches mit seinem Ende von Innen gegen den Deckel eines der Auslaugkästen A_1, A_2, A_3, A_4 gerichtet ist angeschlossen und durch Oeffnen des Schiebers bei 2 bis $2^1/_2$ Atm. Druck der Inhalt des Kochers in den betreffenden Kasten entleert; gleichzeitig wird vorgewärmte dünne Ablauge durch ein ringförmiges Brauserohr in den betreffenden Auslauger A vom hochstehenden Bassin B eingeführt, wobei der freiwerdende Dampf zum Teil kondensiert. Der übrigbleibende Dampf entweicht durch ein weites Rohr zum Dach hinaus, oder in einen Kondensator. In den Kasten A kann nach früher beschriebener Art die systematische Auswaschung durch dünner und dünner werdende Ablauge und schliesslich mit Wasser geschehen. Das Bassin U nimmt die dünnsten Ablaugen auf und eine Pumpe führt sie zum Bassin B zurück. E ist ein Elevator, der den aus einer Seitentür der Kasten A entleerten Stoff in die Abteilung zur Zerfaserung und Reinigung schafft.

Sinclair und John Mc. Nicol in Glasgow gingen bei feststehenden, direkt mit



Taf. 170. Holzzellstoff Kocherei. Patent Sinclair. Um 1873.

Feuer geheizten Kochern um 1870 auf Dampfheizung derselben über. Zunächst kochten sie so Stroh und Esparto, später auch Holz.

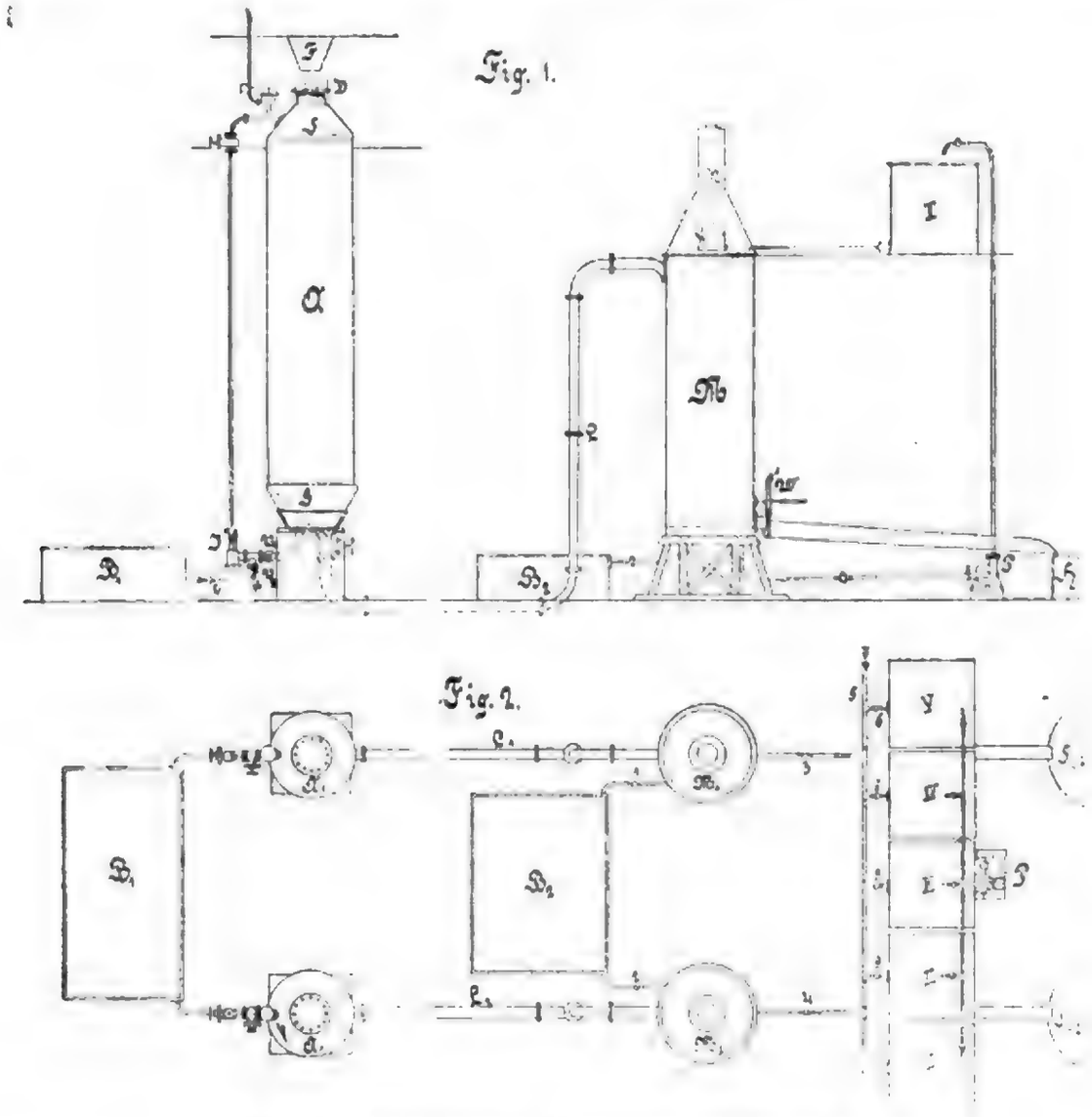
Taf. 170 zeigt Fig. 1 einen Vertikalschnitt, Fig. 2 einen Grundriss durch eine John Mc. Nicol'sche Holzzellstoffkocherei

Digitized by Google

nach Patent Sinclair zu Anfang der 70er Jahre. Nicol hatte bereits ein Zirkulationsrohr im Kocher mit einem Saugkopf Fig. 1 S und Brausekopf B. Bei den neuen amerikanischen Kochern soll näher darauf zurückgekommen werden. Nicol wendete für Nadelholz 11 Atm. Ü. Dampf an. Der Dampf wurde im Röhrenkessel K nebenskizzierter Art erzeugt, und zwar verwendete man statt Speisewasser verdünnte Lauge, die dabei in vorteilhafter Weise konzentriert wurde.

Die dargestellten Kocher hatten 5,7 cbm Füllraum, fassten also etwa 2 fm Holz als Hackspäne, und es waren somit etwa 300 kg Zellstoff pro Kocher zu erwarten. Der Röhrenkessel hatte etwa 17 qm Heizfläche und 1,16 qm Rostfläche, liess somit einen sehr forcierten Betrieb zu. Sobald die Ablauge im Kessel eine gewisse Konzentration erreicht hatte, wurde dieselbe in das Ofen-Vorratsbassin abgestossen, und dünne Ablauge wurde eingespeist.

Verschiedene Neuerungen zeigt die Holzzellstoff-Kocherei Taf. 171, Fig. 1 im Aufriss, Fig. 2 im Grundriss, welche um 1884 sich in Skandinavien mehrfach bewährt hatte.



Tafel 171. Skandinavische Holzzellstoff-Kocherei um 1884.

Die aufrecht stehenden Kocher A werden von oben durch den Fülltrichter F mit Hackspänen gefüllt. Der Injektor I Fig. 1 wird durch direkten Dampf mittels Rohr E in Betrieb gesetzt, das Ventil V_1 ist geschlossen, V_2 geöffnet. Der Injektor

Digitized by Google

saugt aus dem Frischlauge-Vorratsbassin B_1 solange Lauge, bis A genügend hoch mit Lauge aufgefüllt ist, darauf wird der Deckel D fest verdichtet und verschraubt, V_2 geschlossen, V_1 geöffnet und mit dem Injektor I die Lauge in stetiger Bewegung durch die Holzspäne erhalten. Nach Fertigkochen und Ablassen des Hochdruckes wird das Ventil bei G geöffnet und der Inhalt bei mässigem Druck durch das Rohr L in das Auslaugegefäss M geblasen, was bei Anordnung des Trichtersiebes G anstandslos von statten geht.

In dem Auslaugegefäss wird dann der Stoff mit 5 dünner und dünner werdenden Laugen und mit Wasser gewaschen, schliesslich mit Wasser verdünnt und mittels des Schiebers W und geneigter Holzrinne in einen Waschholländer H abgelassen. Bassin B_2 nimmt die starke braune Lauge auf, welche nach der Wiedergewinnungs-Anlage je nach Bedarf gepumpt wird. Die Zentrifugalpumpe P besorgt das Aufpumpen der schwachen Ablaugen von den Auslaugegefässen M nach den oben stehenden Kästen I bis V. Die Bedeutung und Funktion der Hähne 1—10 und der Rohrleitungen ist nach früheren Erklärungen der Auslaugereien S 185/190 in diesem Abschnitt leicht verständlich. Hahn 5 ist nur geöffnet, wenn Wasser in M gebraucht wird.

Interesse bietet an dieser Stelle der 1885 von J. W. Wyatt beschriebene **Speikessel** zum Kochen von Espartogras nach Roeckner's Patent. In diesem Tafel 172 dargestellten Apparat wird direkter Dampf von unten durch eine Dampfeinlasskammer E eingeführt und die Kochlauge durch eine Injektor-Einrichtung bei D, eine weite äussere Rohrverbindung R und inneres durchlöchertes Ringrohr S in dauernder Zirkulation erhalten. Man füllt den Kocher 0,9—1,2 m hoch mit Wasser, fügt 14—18 kg (70/72°) Aetznatron pro 100 kg Gras hinzu und füllt das Gras ein. Nachdem die Lauge zum Kochen erhitzt ist, verschliesst man den Kocher, bringt in 3—4 Stunden den Druck auf $2^1/_2$—$2^7/_8$ Atm. Ü. und erhält denselben bei Zirkulation der Lauge $1^1/_2$—2 Stunden. Die Ablauge wird darauf abgestossen, Wasser eingelassen, dieses bis 0,9—1, 1 Atm. Ü. erhitzt und schliesslich 2—3 mal kalt gewaschen.

Fig. 1.

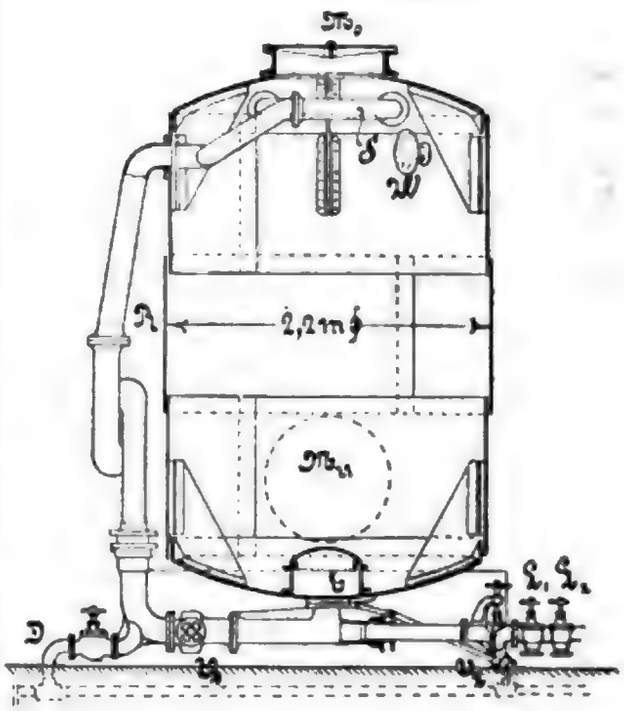
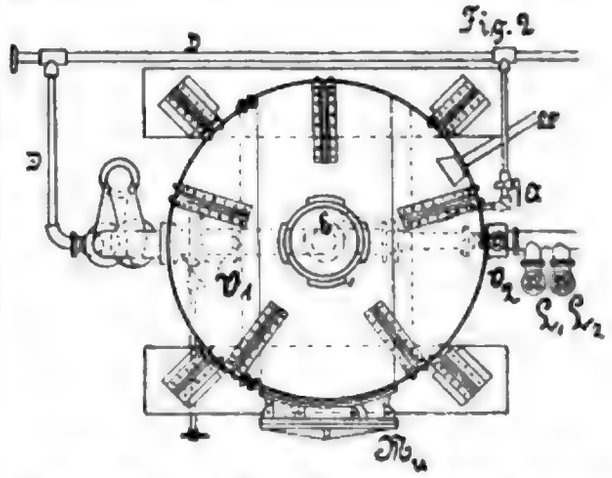


Fig. 2



Taf. 172. Speikessel, Roeckner Patent. 1885.

In Amerika hat man die vorbeschriebene und Taf. 171 dargestellte skandinavische Holzzellstoff-Kocherei in der Hauptsache akzeptiert und noch etwas weiter vervollkommnet.

Fig. 173 gibt über die bei Neuanlagen jetzt überall ausgeführten Koch-Apparate näheren Aufschluss.

Der Kochapparat A von 2,74 m l. Durchm. im Mittel 12,8 m Höhe ist ganz aus einem,

Digitized by Google

Stück geschweisst. Das oben aufgeschweisste etwa 500 mm weite Mannloch M ist die einzige Einsteigöffnung; die Flanschen E für den Entleerungsschieber, F_1 für den Heizdampfeintritt und F_2 für das Sicherheitsventil, Manometer und Dampfablass sind ebenfalls angeschweisst. Der aus entsprechendem Façoneisengerippe und gelochten Blechen eingebaute Siebkegel K ist am Flansch E durch Schrauben befestigt und sonst nur lose (ohne an den Kocherwänden angenietet zu sein) aus Stücken, die untereinander verbunden sind, eingebaut. Das Rohr R_1 von etwa 50 mm l.Durchm. empfängt bei F_1 Frischdampf und leitet denselben mit Lauge aus dem Raum zwischen dem Mantel A und dem Siebkegel K durch einen Injektor J in das 65 mm l.Durchm. weite Steigrohr R_2. Die durch den Heizdampf erhitzte und getriebene Lauge tritt oben durch einen Brausekopf B aus, ein etwa 40 mm l.Durchm. weites Rohr R_3, an beiden Seiten offen, gleicht den Druck im oberen Teil und unteren Laugenraum des Kochers aus. Es wird durch diese Einrichtung eine lebhafte Zirkulation der Lauge durch das Holz hindurch unterhalten. Nach Fertigkochen wird durch Oeffnen des Schiebers E bei 2—3 Atm. Ueberdruck der ganze Inhalt des Kochers in wenigen Minuten in die Wascherei abgedrückt. Der Kocher hat bei oben angegebenen Dimensionen etwa 71,5 cbm Füllraum und fasst die Hackspäne von etwa 29 fm Holz. Man gewinnt unter Anwendung einer etwa 10° Bé Aetznatronlauge und 8½ Atm. Druck nach 8stündigem Kochen mit jeder Kochung 4200—4500 kg tr. ged. Zellstoff.

Die Einrichtungen zur weiteren Behandlung des Zellstoffes sind aus Taf. 174 auf Seite 380 Figur 1 Aufrissschnitt, Fig. 2 Grundriss zu ersehen.

Man erkennt, dass mit dieser Einrichtung sehr schnell, ohne viel Arbeits- und Lohnaufwendung grosse Quantitäten Stoff fertiggestellt werden können.

Aus dem grossen hochgelegenen, immer gefüllt gehaltenen Holzraum H geht die Füllung mit Spänen in kurzer Zeit vor

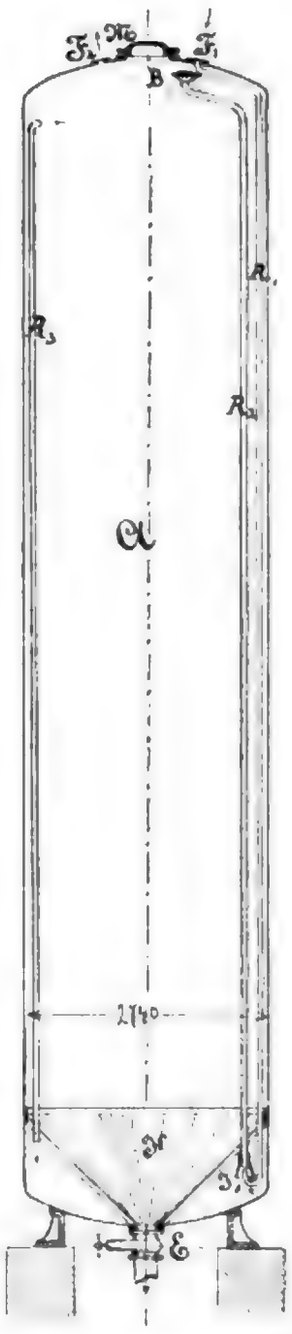
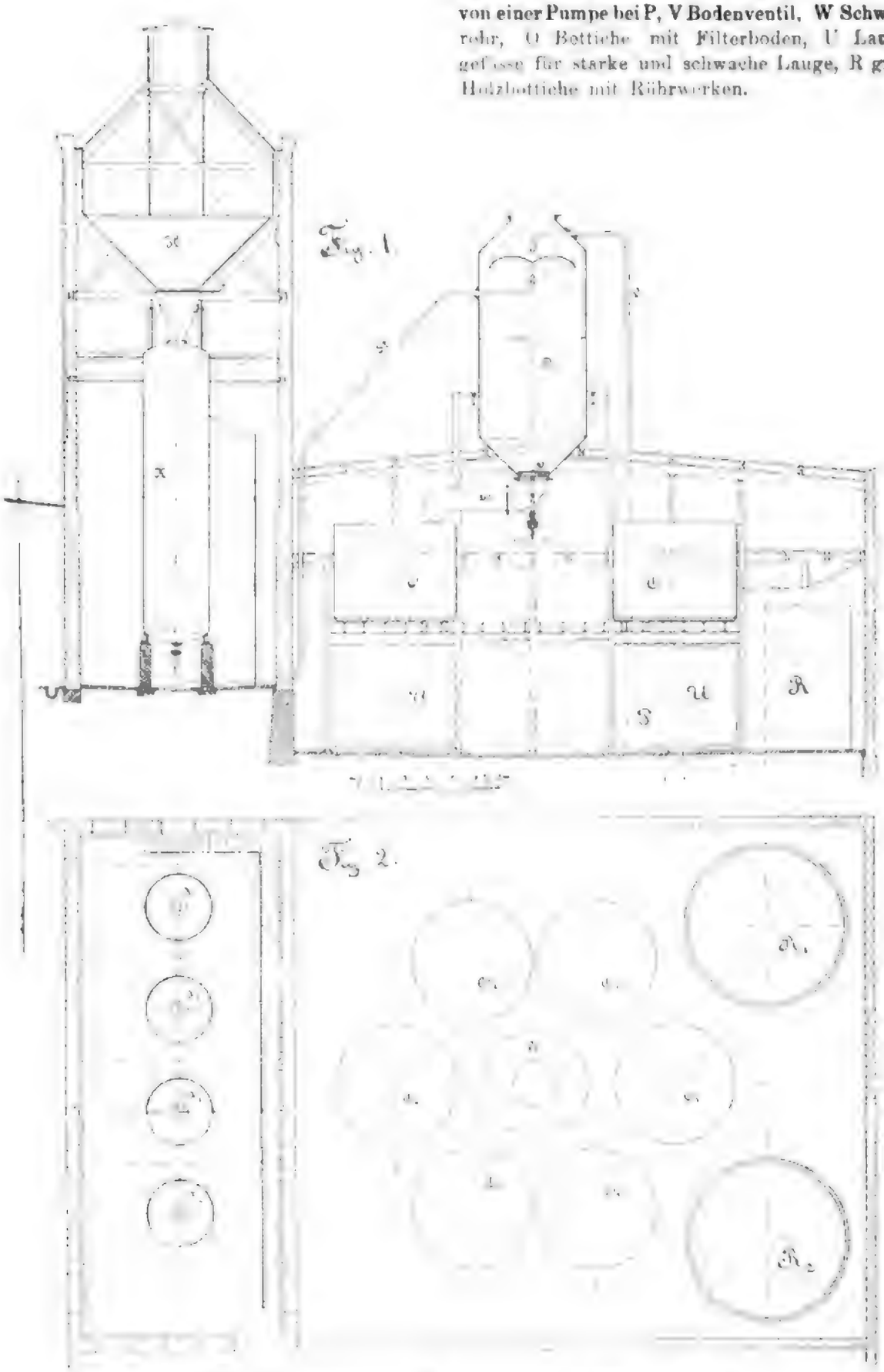


Fig. 173. Natronzellstoffkocher. Amerika. 1900.

sich. Man legt gelochte eiserne Siebbleche im Kocher auf das Holz, lässt die Kochlauge ein, dichtet und verschraubt das Mannloch, stellt unter Oeffnung des Ablassventils oder des Sicherheitsventiles Dampf an, schliesst, wenn Dampf kommt, die obere Oeffnung, kocht bei 8½ Atm. Ueberdr. 8 Stunden und lässt den Dampf auf 2½ bis 3 Atm. ab, darauf wird der Schieber unten (siehe obige Fig. 173) geöffnet und der ganze Inhalt durch das 200 mm weite Rohr nach dem Abblase-Bottich B gegen den

Digitized by Google

Beschreibung: H Vorratsraum für gehackte Holzspäne, K die Kocher, St. Ausblaserohr T Teller im Ausblasebottich B, L Pumpenrohr von einer Pumpe bei P, V Bodenventil, W Schwenkrohr, O Bottiche mit Filterboden, U Laugengefässe für starke und schwache Lauge, R grosse Holzbottiche mit Rührwerken.



Taf. 174. Amerikanische Natronzellstoff Kocherei 1900.

Teller T abgestossen, hier wird der freiwerdende Dampf zum grössten Teil durch die mittelst Pumpe P und Rohrleitung L aufgepumpte schwarze kalte Lauge kondensiert und seine Wärme nutzbar gemacht, der verbleibende Dampfrest entweicht ins Freie. Die zum Kühlen benutzte schwarze Lauge hat etwa 8° Bé. Der Ausblasebottich wird nun durch Heben des Ventils V mittels des Schwenkrohres W in einen der Bottiche O entleert. Die Lauge wird unterhalb des Filterbodens von O nach U abgeführt. Darauf wird der Stoff in O mit einer 2° Bé Lauge gewaschen, diese ebenfalls abgelassen, und der Stoff mit heissem Wasser, welches durch Spritzrohre eintritt, gewaschen, endlich nochmals mit reinem Wasser verdünnt und in einen der Bottiche R mit Rührwerk abgelassen.

Rechnet man die Kochperiode 9 Stunden, so ist man in der Lage, mit 1 Kochapparat 2⅔ Kochungen fertig zu bringen und bis 12 t Stoff in 24 Stunden zu erzeugen. Mit 4 Kochern ist also eine Tagesproduktion von etwa 48 t Natronzellstoff erreichbar, was nach den Resultaten früherer Betriebe dieser Art sehr bedeutend zu nennen ist. Die Produktion eines Kochers dieser Grösse wird übrigens von den Amerikanern auch auf 13 t angegeben.

Sulfitkocher. Kocher mit Heizrohrsystemen, Heizmänteln etc. waren schon vor der Erfindung des Sulfitverfahrens in der chemischen Technik allgemein bekannt, daher führte sie Tilghman in seinen Patentschriften 1866/67 nur nebenher, als den mit chemischen Einrichtungen beschäftigten Ingenieuren geläufig an. Auch die Auskleidung von eisernen Gefässen, in denen mit sauren Flüssigkeiten gearbeitet wurde, mit Blei, säurefesten Steinen und Zement ist vor 1873 bekannt gewesen. Nach Lunge*) wurde bis zum Jahre 1873 in einer Schwefelsäurefabrik bei New-Castle eine eiserne Kochtrommel für Säure verwendet, welche innen mit Blei und säurefesten Steinen ausgefüttert war.

*) Handbuch der Sodaindustrie, I. Aufl. S. 892.

Das Dämpfen von Holz und das nachherige Belaugen desselben in Kochapparaten war dem Amerikaner J. R. Haskell am 19. März 1867 (Amerik. Patent Nr. 63044) patentiert.

Diese Tatsachen müssen vorausgeschickt werden, um zu erkennen, dass derlei Einrichtungen auf das Sulfitverfahren nur übertragen, nicht aber neu erfunden zu werden brauchten.

Sulfitkocher. Tilghman*) kochte in mit Blei und Hartblei verkleideten schmiedeeisernen Drehkochern 15,2 m lang 0,912 m Durchmesser. Er heizte mit einer im Kocher liegenden Bleispirale bis 4¼ Atm. Druck. Holz und Lösung folgten dem Gegenstromprinzip. Er wollte Sulfitzellstoff durch kontinuierlich wirkende Holzfüllung und Stoffentleerung mit Hilfe automatisch wirkender Nebenapparate gewinnen**), was nicht gut ging. Nach Einsicht, dass die Durchführung der kontinuierlichen Stoffgewinnung wirtschaftlich nicht möglich sei, wollte man mit einem einfachen bleiverkleideten Kugelkocher arbeiten.

C. D. Ekman war der erste, der vom Oktober 1874 in mit Blei ausgekleideten Kochern regelmässig Sulfitstoff nach Tilghman'schem Grundprinzip herstellte und diesen neuen Stoff in die Papierfabrikation einführte.

Er hatte 8 kleine Kocher mit Dampfmantel, nach Sturzkocherart in Zapfen gelagert. Der Kocher war aber nur zum Drehen um 180° für bequeme Entleerung eingerichtet.

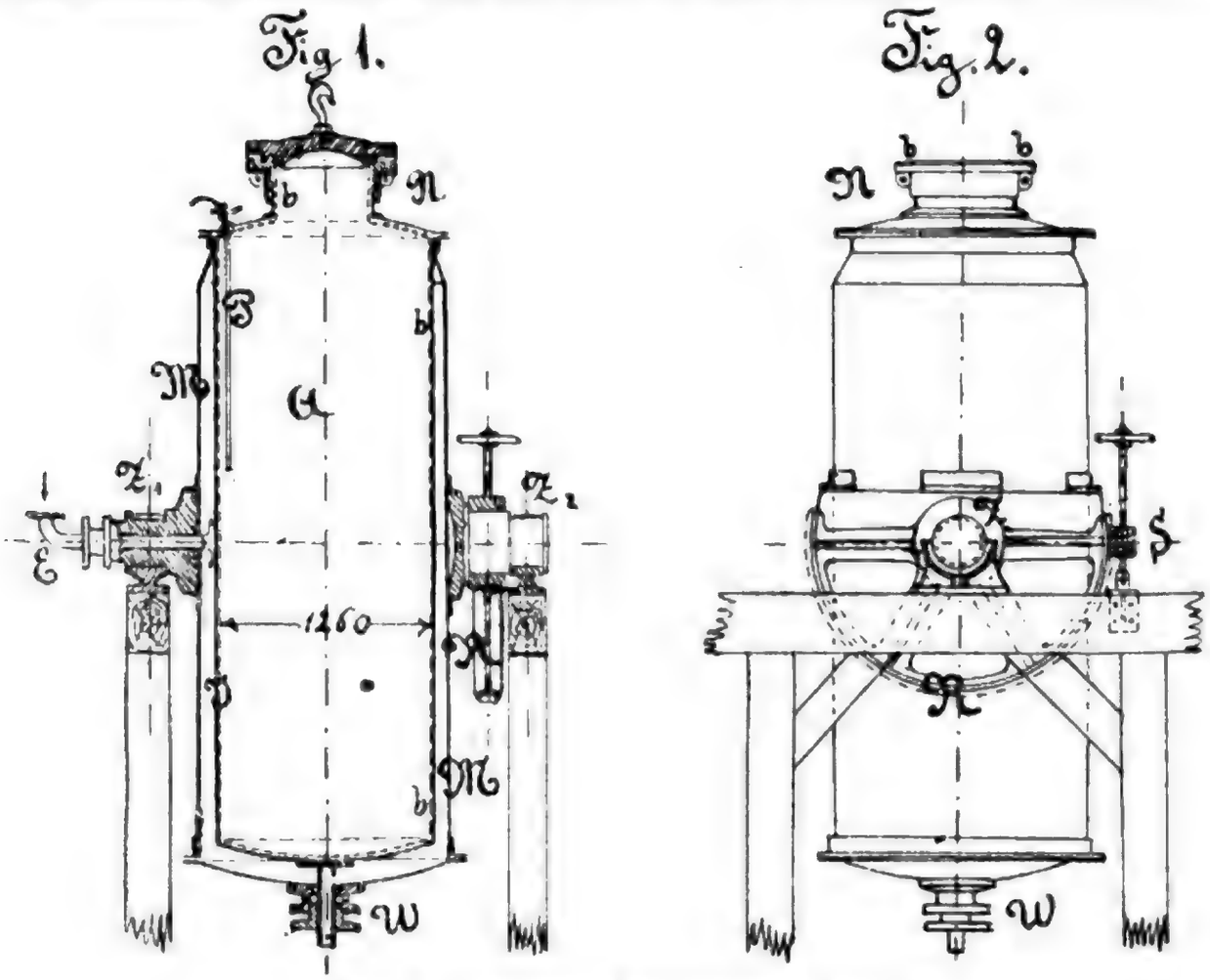
Taf. 175 S. 382 zeigt eine Prinzipskizze der Kocherkonstruktion Fig. 1 im Schnitt, Fig. 2 in Seitenansicht, wie ich sie nach einer mir aus Schweden zugegangenen Zeichnung kopiert habe.

Bei 1,26 m l. Durchm. und 3,65 m Füllhöhe verfügte Ekmann über etwa 4,5 cbm Füllraum, er brachte die Hackspäne von etwa 1,8 fm Nadelholz hinein und hatte, wie S. 16 auch angegeben ist, à Kochung etwa 360 kg Stoffausbeute. 1500 t Jahres-

*) Man vergl. S. 13 dieses Abschnittes.

**) C. Hofmann, Handbuch der Papierfabrikation II. Auflage, S. 1419.

Digitized by Google



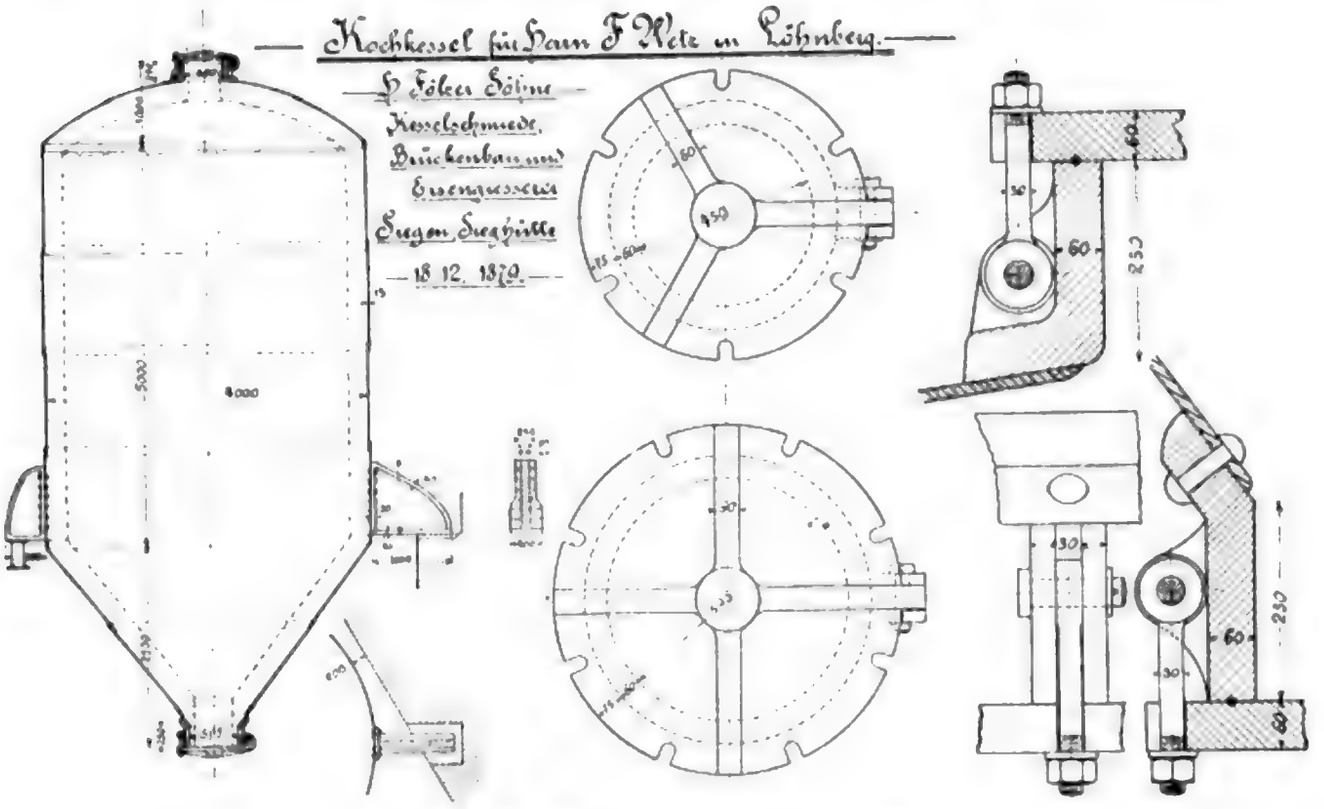
Taf. 175. Ekman'scher Sulfitstoffkocher. 1874.

Beschreibung. J der innere Mantel des mit Bleilage b ausgelöteten Kochers A. N der Füll- und Entleerungsstutzen 56 cm l. Durchm., mit durch Klappschrauben, Ringnut und Bleirand b (Fig. 2) zu verdichtendem Deckel. M äusserer Mantel, derselbe ist von einem starken Gussring, an dem die Zapfen Z_1 und Z_2 angegossen sind, umgeben. Bei E tritt der Heizdampf zwischen M und J, das Kondensationswasser tritt durch das an J festgenietete, durch eine Stopfbüchseinrichtung W geführte Rohr aus. Dieses Rohr sichert dem inneren Kocher A seine richtige Lage zu M. Durch ein Schraubenradsegment R und Schnecke S ist eine Drehung des Kochers um 180° zwecks Entleerung ermöglicht. P ist ein Bleirohr zur Probeentnahme der Kochflüssigkeit etc., und auf dem Mannlochdeckel findet sich ein Hähnchen für das Manometerrohr.

produktion, die Ekman nach Buchauszügen in den 80er Jahren erreichte, gibt rund 4200 Kochungen pro Jahr. Rechnen wir 300 Arbeitstage, so wurden täglich 14 Kochungen durchschnittlich gemacht, d. h. bei 8 Kochapparaten, die unumgänglichen Stillstände berücksichtigt, kann die Kochung nicht mehr wie 12 Stunden beansprucht haben (7 Kocher à 2 Kochungen). Es ist zu bemerken, dass diese Ekman'schen Kocher zum Teil noch 1896 im Betriebe waren, also 22 Jahre ihren Dienst getan haben.

Prof. Dr. A. Mitscherlich hatte in seiner Versuchsfabrik zu Hann. Münden zunächst einen liegenden Kocher von 5 cbm und einen stehenden von 8 cbm Füllraum, später (Anfang der 80er Jahre) kam noch ein weiterer Kocher von 40 cbm Füllraum hinzu. Zum Schutze des Eisens dienten Bleiplatten oder Bleifolien, erstere wurden aneinander gelötet, letztere mit einem Anstrich von Teer und Pech an das Blech angeklebt. Dieser Bleibelag wurde durch eine Ausmauerung aus säurefesten Steinen und Zement festgehalten und so dem eisernen Mantel ein solider doppelter Schutz gewährt.

Digitized by Google



Taf. 176. Mitscherlich-Sulfitkocher. 1880.

Verfasser verdankt der Direktion der Zellulose- und Holzstoff-Fabrik A. Bierbrauer*), Löhnbergerhütte, Kenntnis einer im Dez. 1879 gefertigten Zeichnung der 1880 von der Firma H. Fölzer Söhne in Siegen gelieferten stehenden Mitscherlich-Kocher. Diese alte Zeichnung ist Taf. 176 wiedergegeben, sie gibt links ein Gesamtbild des Kochers im Schnitt mit eingeschriebenen Haupt-Dimensionen und Fundierung. Die Ausmauerung ist durch gestrichelte Linien angedeutet. Die Bilder rechts erklären Details der Verschlüsse. Bei Annahme einer etwa 18 cm starken Ausmauerung verbleibt ein Innen- oder Füllraum von etwa 60 cbm, der eine Stoffmenge pro Kochung von 5000 kg ergibt. Die Mantelplatten haben nur 15 mm Dicke.

Auf gestellte Fragen antwortet die Direktion: »Die von der Firma H Fölzer Söhne in Siegen gelieferten Kocher tuen bis heute (13. Februar 1903) noch ihren Dienst. Die Ausmauerung wurde vor ca. 10 Jahren erneuert, gleichzeitig wurden das obere Mannloch und die Kocherdeckel ersetzt. Ursprünglich waren die Kocher mit einer 1/8 mm dicken Bleifolie ausgekleidet und mit einer 8 cm dicken Schicht säurefester Steine ausgemauert, nach Verlauf von einigen Jahren wurde die Bleifolie durch 3 mm starkes Bleiblech ersetzt und die Ausmauerung doppelt so stark in zwei Schichten hergestellt.

Das Heizrohrsystem befand sich zu 2/3 im unteren Konus, zu 1/3 im zylindrischen Teil des Kochers.

4 Meter Durchmesser zu konstruieren, war von den Lieferanten des Kochers vorgeschlagen.«

Der zweite Zessionar Mitscherlichs, der Chemiker O. Vogel, welcher 1878/80 den Betrieb der Fabrik in Hann. Münden geleitet hatte, ging, wie schon in dem Abschnitt »Geschichte« S. 45 gesagt war, in der Wahl der Grösse der Kocher noch weiter und liess 1880 von Socin & Wick, Basel, seinen ersten liegenden Kocher von 80 cbm Füllraum bauen und bestellte drei Monate später seinen zweiten liegenden Kocher bei derselben Firma.

*) 1879 war F. Wetz Besitzer dieser Anlage, er war der erste Zessionar Mitscherlichs.

Digitized by Google

Dieser zweite Vogel'sche, damals grösste Kochapparat der Welt hatte 4 m l. Durchm. des Mantels und 12 m Länge und nach Abzug der Auskleidung etwa 120 cbm Füllraum; man kann in solchem Kocher mit jeder Kochung 9000—10000 kg trocken ged. Sulfitstoff gewinnen, was für einen lukrativen Betrieb von grösster Bedeutung ist.

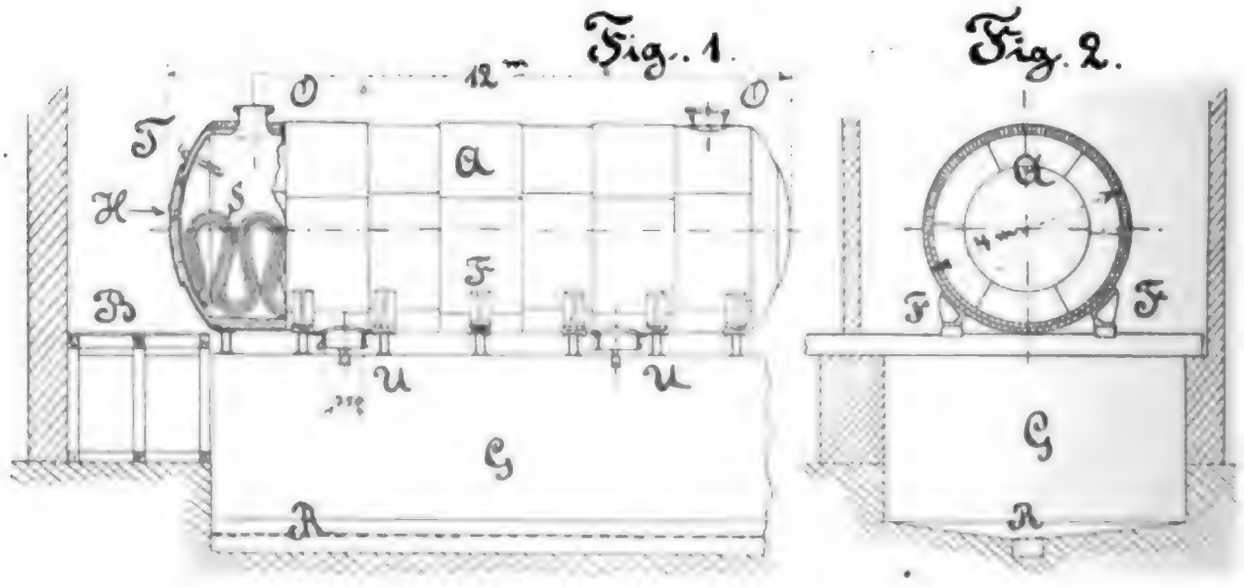
Ein solcher Kocher ist Taf. 177, Fig. 1 in Ansicht und teilweisem Längsschnitt, Fig. 2 im Querschnitt skizziert.

Auf 2 × 7 I Trägern ruht der Riesenkocher A auf 14 Tragfüssen F, in der Mitte festgelegt, im übrigen auf Rolllagern nach den Enden zu verschiebbar. Durch die oberen Mannlöcher O wird das Kochholz und die Kochlösung eingefüllt, durch die unteren Mannlöcher U fällt der fertige Stoff in die untere geräumige, über mannshohe Grube G mit Abzugrinne R. B ist eine Bühne in einer Höhe, dass die Armaturen beobachtet und bedient werden können. Der Heizdampf tritt bei H ein, bei T steckt ein Quecksilberthermometer winkelig abgebogen in einem ins Innere des Kochers reichenden Rohrsack. S ist die Heizschlange, durch welche der Dampf streicht, der das Kochgut indirekt heizt.

Im Muspratt*) wird der liegenden Anordnung der Mitscherlich-Kocher der Vorzug gegeben, die Kocher sollen über einer Stoffgrube von etwa 2 m Höhe montiert werden Die unteren Mannlöcher U sollen wegen schnellen und bequemen Entleerens um ¼ der Länge des Kochers von den Enden entfernt, die oberen Mannlöcher O an den Endplatten angeordnet werden, da der Dampf bei dem der Kochung vorausgehenden Dämpfprozess des Holzes durch das eine Mannloch ein- und durch das andere zweckmässig abgeführt werden soll.

Um im Mantel des Kochers möglichst wenig Löcher zu haben, sind die Ablass- und Sicherheitsventile Einlass- und Ablassventile auf den Mannlochdeckeln angebracht. Es wird empfohlen, nach sorgfältiger Belegung des Eisen- oder Stahlmantels mit einer Teer-Pech-Masse und Bleifolie die untere Hälfte des Kochers mit zwei Flachschichten porzellanartig gebrannter Steine in Zement gelegt, die obere Hälfte mit einer Rollschicht gleichen Materials auszukleiden. Die Steine der

*) Muspratt, Chemie, bearbeitet von Stohmann und Kerl VI, gedruckt im Jahre 1888, S. 1729 etc.



Taf. 177. Sulfitkocher. C. Vogel's Grösse. 1881.

oberen Rollschicht sind mit Feder und Nut, wie Fig. 178 zeigt, ausgestattet.

Die Bekleidung der Mannlöcher wird nach Fig. 178 als zweckmässig empfohlen.

Digitized by Google

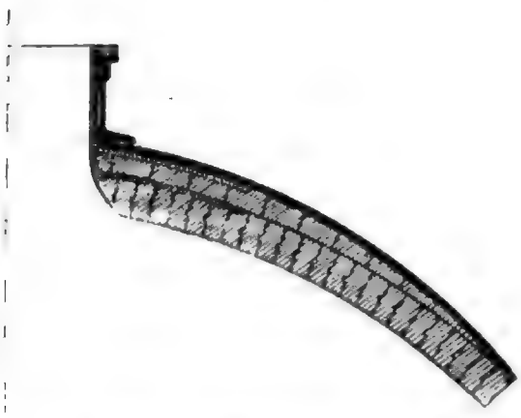


Fig. 178. Mannlochverkleidung.

Das Bleiblech zunächst dem Eisenstutzen ist Weichblei 4 mm stark und ist mit Teerpechmasse an das Eisen geklebt, das innere Blech besteht aus Hartblei, hat 8 mm Stärke und ist mit Zement an das Mauerwerk und den inneren Bleimantel gekittet. Beide Bleche sind um den Mannlochflansch umgebördelt. Der Mannlochdeckel mit Dichtungsring ist mit dickem Bleiblech verkleidet, die Stutzenöffnungen sind ebenfalls mit Blei belegt.

(Verfasser liess die Mannlöcher an den inneren bleiverkleideten Stutzen-Wänden noch mit Mänteln gestampften Zementbetons etwa 4—5 cm stark belegen, was sich sehr gut bewährt hatte.)

Für die Heizung sind 4 getrennte Schlangenrohrsysteme in der Taf. 177 Fig. 1 angedeuteten Anordnung vorhanden. Jedes System hat seinen eigenen Ein- und Ausgangsstutzen in der linken Kopfwand des Kessels. Für jedes System sind 200 m Hartbleirohre (etwa 40 mm äusseren, 25 bis 30 mm inneren Durchmesser) nötig, man hat demnach eine Heizfläche von $0{,}04 \cdot \pi \cdot 200 \cdot 4 \sim 100$ qm für einen Kocher von 120 cbm Füllraum. Wandstärke der Rohre $7^1/_2$ bis 5 mm.

Die Dampfzuleitung vom Dampfkessel ist mit einem Rückschlagventil versehen, damit bei undicht werdenden Heizschlangen keine saure Flüssigkeit in den Dampfkessel übertreten kann. Erzeugt der Dampfkessel hochgespannten Dampf, so muss letzterer mittels eines in die Leitung anzubringenden Reduzierventiles auf $2^1/_2$—3 Atm. gedrosselt werden können.

Verfasser leitete den Betrieb einer Sulfitholzzellstofffabrik in den Jahren 1886 bis 89, also vor 15 Jahren, d. h. zu einer Zeit, als man noch über die zweckmässigste Auskleidung und bestes Material ohne langjährige Erfahrung war; es gelang ihm, zwei Kessel 4 m Durchm. 12 m Länge in dauernd gut betriebsfähigen Zustand zu versetzen. Ein Kocher A war mit schmiedeisernem Mantel, innen mit 5 mm starken verlöteten Bleiplatten und Façonsteinen (etwa 20 cm stark) ausgekleidet, der andere Kocher B hatte einen Stahlmantel, der unter Kälteeinwirkung bei Hochgehen des Druckes zersprungen war (vergl. S. 364/5). Er wurde geflickt und dann mit Bleifolie (etwa $^1/_8$ mm dick) belegt und mit zwei Flachschichten (etwa 15 cm stark) säurefester Steine ausgekleidet.

Die Kosten der Kocher stellten sich wie folgt:

A. Kocher aus Schweisseisen

Mantel 18 mm, Kopfbleche 20 mm dick, mit Bleiplatten und Façonsteinen ausgekleidet.

Eisengewicht etwa 25000 kg	M.	14500
Bleiplatten 5 u. 10 mm stark 12500 kg	„	4000
Lötapp. und Schläuche	„	240
Bleilöter und Gehilfe	„	560
Lötzinn	„	240
Façonsteine	„	2560
Zement 15000 kg	„	720
6 ital. Maurer	„	500
Bleirohranschlüsse	„	530
Kupferne Heizschlange	„	1150
Handlanger bei Gerüstbau und Drehen des Kochers	„	800
Armaturen	„	2800
Fundamente und Böden	„	1200
Gesamtkosten	M.	29700

B. Kocher mit Stahlmantel

Mantel 14 mm, Kopfbleche 20 mm dick, mit Bleifolien und gewöhnlichen säurefesten Steinen belegt.

Gewicht 20200 kg	M.	12800
Bleiplatten 5 u. 10 mm dick 1050 kg	„	340
200 qm 1 mm dicke Bleifolie 2260 „	„	760
	M.	13900

Digitized by Google

Transport	M.	13900
Bleilöter und Gehilfe	„	460
Lötzinn	„	80
650 kg Schusterpech 500 kg Steinkohlenteer	„	300
12000 säurefeste Steine	„	1680
Zement 15000 kg	„	720
6 ital. Maurer 30 Tage	„	580
Holzgerüste	„	200
Bleirohranschlüsse	„	500
Kupferne Heizrohre stärker	„	1750
Handarbeit für Drehen des Kochers	„	430
Armaturen	„	2800
Fundament und Böden	„	1200
Gesamtkosten	M.	24600

Die Ausmauerung in A war in Façonsteinen incl. der Fugen 180–200 mm dick, die bei B 160–180 mm dick ausgefallen.

Man erkennt, dass Kocher A über 5000 M. Anlagekapital mehr erforderte als Kocher B.

Es hatte sich beim Kocher A, dessen erste Ausmauerung ohne Erfahrung von Italienern aus verschiedenartigen Steinen gewöhnlichen Ziegelformates 27–30 cm dick hergestellt war, herausgestellt, dass das Mauerwerk und die Verbleiung nicht mehr dicht hielten, nachdem vom 1. Dez. 1883 bis 3. Juni 1886, also in 30$^{1}/_{10}$ Monaten 112 Kochungen damit durchgeführt waren. Die letzten Kochungen wurden nur mit Schwierigkeiten und Verzögerungen unter Undichtsein fertiggebracht. Beim Herausreissen des Mauerwerks und des alten Bleibleches zeigte sich ersteres teilweise zerstört und letzteres an verschiedenen Stellen durchstossen (infolge Unvorsichtigkeit der Maurer an den dicken nach innen stehenden Nietköpfen und Blech-Ueberlappungen). Das 18 mm dicke Schweisseisenblech war an verschiedenen Stellen von der Säure aufgezehrt und zerfressen, so dass grössere Flicken eingesetzt werden mussten.

Dieser Kocher A wurde nach dem Flicken des Mantels mit 5 mm dicken Bleiplatten verkleidet und dann mit Wasserdruck geprüft, wobei er sich als dicht erwies. Dann wurde die Ausmauerung mit doppellagig fugenversetzten Façonsteinschichten in reinem Schieferdeckerzement vorgenommen. Die Façonsteine erwiesen sich später im Betriebe als in der Masse nicht gleichartig und gaben zu öfterem Ausbessern (Verschmieren von Rissen und ausgefressenen Zementfugen geschah nach jeder Kochung) Veranlassung. Die Ausmauerung in der unteren Kocherhälfte geschah ohne Gerüst, die der oberen über einem Leergerüst. Die vorstehenden Blechkanten und Nietköpfe unter dem Blei erwiesen sich als sehr störend, es war ein Füllen mehrerer Stellen durch Zementbrei, ein Ausspitzen von Vertiefungen für vorstehende Nietköpfe etc., sowie grosse Vorsicht beim Mauern nötig, um das Lädieren des Bleimantels zu vermeiden. Der Kocher A erwies sich aber dann vom ersten Koch der neuen Periode als dicht.

Der Kocher hatte dann von April 1887 bis August 1893, also während 6$^{1}/_{2}$ Jahren nur kleinere Reparaturen an den Mannlöchern und Heizschlangen nötig, 1891 wurden auch ganz neue Heizrohre eingelegt. Vom August 1893 bis Dezember 1899 waren wieder mancherlei Reparaturen am Mauer- und Bleikleid, sowie am Schweisseisenmantel nötig. 1899 bis 1900 war der Kocher ganz ausser Betrieb, wurde dann 1900 mit einigen oberen neuen Eisenplatten versehen, erhielt Bleibekleidung nur noch um die Mannlöcher herum und eine zweilagige Ausmauerung aus säurefesten Steinen in Zement. Seit September 1900 ist der Kocher wieder in ungestörtem Betriebe.

Der Kocher B war nach den Mitteilungen Seite 364 geplatzt, und das noch gute, sehr feste Mauerwerk musste herausgeschlagen werden; diese Arbeit wurde von italienischen Maurern in Akkord für 800 M. ausgeführt (etwa 500 M. hätten auch genügt), dann wurde das Blei entfernt, die zerrissenen Platten teilweise beseitigt und Flicken eingesetzt, die Platten innen sauber gerieben und Bleifolie 1 mm stark nach Anstrich der Platten mit warmem Teerpech ($^{1}/_{2}$ Schusterpech, $^{1}/_{2}$ Steinkohlenteer, $^{1}/_{2}$ Stunde gekocht) mit heissen eisernen Rollen glatt aufgerollt. Unten konnten 4 m lange Bleifolien in 1 Stück verwendet

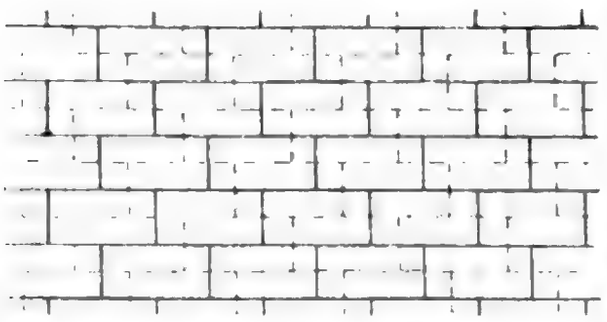


Fig. 179. Steinverband. Sulfitkocher.

werden, nach oben und über die Nietköpfe und die Blattung weg geschah das mit kleineren Stücken. Die scharfen Ecken der Blattungen und um die Nietköpfe herum waren vorher durch Ausfüllen mit Zement gemildert, im übrigen musste das weiche Blei und das Teerpech die Anschmiegung vollenden. Die Auskleidung geschah mit sehr gutem Erfolge in säurebeständigen Steinen gewöhnlichen Formates, sowohl im Mantel, als auch an den Kopfplatten doppellagig, flachgelegt, mit versetzten Fugen wie Fig. 179 zeigt.

Die ersten 4—5 Koche verliefen recht besorgniserregend, indem an mehreren Stellen des Kochers grössere Mengen Teerpech ausgetrieben wurden, aber später kam alles von selbst in Ordnung. Der Kocher erwies sich bei genauester innerer Kontrolle, Ausstreichen der rinnenden Fugen, Aufhauen und Ausstreichen entstehender Steinrisse etc. nach einigen Kochungen durchaus dicht. Es war ein ungestörter Betrieb mit diesem geflickten Kocher möglich. Im Winter wurde der Kocher mit einem Filzmantel (alte, verbrauchte Trockenfilze) gegen grelle Abkühlungen geschützt.

Dieser Kocher hat vom Herbst 1887 bis Januar 1897, also über 9 Jahre seinen Dienst getan, freilich wurden in dieser Zeit auch vier grössere Reparaturen am Mantel, am Bleibelag, an den Mannlöchern und Heizrohren nötig, dann im Januar 1897 musste die innere Mauerschicht ganz erneuert werden. 1900 und 1901 folgen grössere Mauerwerks- und Mantelplattenreparaturen, am 22. Dez. 1903 riss vom Stahlmantel wieder eine Platte in ganzer Längsnaht (also wieder im Winter!).

Der Betrieb mit diesen Kochern war übrigens niemals ein forcierter. 1895 war noch ein stehender Kocher hinzugekommen, der zu grösseren Anständen keinen Anlass bot.

Bei dem jetzt ordentlichen Betriebe werden mit den 3 Kochern 10 Kochungen pro Monat gemacht.

Alle drei Monate wird das Mauerwerk der 3 Kocher frisch ausgefugt.

Verfasser hat s. Z. Versuche über Saugfähigkeit und darüber angestellt, wie die Sulfitlösungen während des Verlaufes einer im grossen durchgeführten Holzkochung auf das Steinmaterial, die Zemente und verschiedene Metalle einwirken.

Sogenannte säurebeständige Steine nahmen in 4° Bè Sulfitlauge 6 Tage eingelegt 1,08 bis 3,73 pCt. ihres Gewichtes zu. Eine Gewichtsabnahme während einer Kochung konnte nicht gefunden werden.

Zu harte, glasig gebrannte Steine binden schlecht mit dem Zement und scheinen weniger geeignet wie säurefeste Steine in dichter aber nicht glasiger Masse. Es muss auf ein nicht rissiges, nicht zum Reissen neigendes Material gesehen werden.

Zement. Es wurden Täfelchen aus drei Zementsorten von gleicher Grösse hergestellt.

Die Tafel aus Schieferdecker-Zement hatte 1,8 sp. Gewicht; sie nahm während einer Kochung 1,3% an Gewicht zu, Lauterbacher- (Schweiz) Zement von 2,01 sp. G. hatte während einer Kochung 3,3% Gewichtszunahme, Rotzlocher-(Schweiz)-Zement von 1,96 sp. G. hatte dagegen während einer Kochung 3,3% Gewichtsabnahme.

Es ist also hierdurch ein verschiedenes physikalisches und chemisches Verhalten der Zemente im Kocher während des Betriebes festgestellt, was beachtenswert ist.

Metalle. Es wurden bei einer Kochung scharf bearbeitete Metallstücke eingelegt, deren Oberfläche genau berechnet und deren Gewicht genau bestimmt war. Die Ab-

Digitized by Google

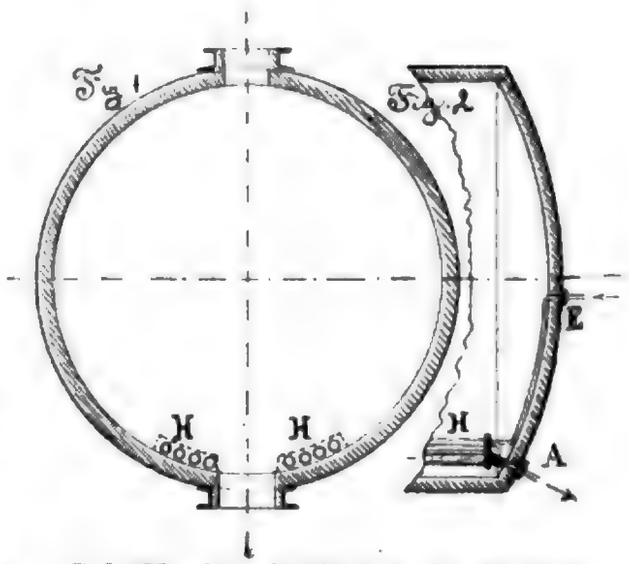
nahme des Gewichtes wurde auf einer genauen chemischen Wage bestimmt, der Gewichtsverlust pro qcm Oberfläche berechnet und darnach ermittelt, wie viel Koche das betreffende Metall aushalten würde, bis 1 mm Dicke gelöst wäre. Dies würde geschehen

bei	Hartblei	nach 2245	Kochungen
„	Blei	„ 1500	„
„	Zinn	„ 714	„
„	Kupfer	„ 109	„
„	Phosphorbronze	„ 85	„
„	Duranametall	„ 42	„
„	Messingblech	„ 41	„
„	Belg. und franz. dünne Eisenbleche	„ 29	„
„	Schmiedestahl	„ 26	„
„	Stabeisen	„ 22	„
„	Gusseisen	„ 15	„
„	Zinkblech	„ 5	„

Dazu sei bemerkt, dass das Lösen der Metallschichten wegen der nicht ganz homogenen Beschaffenheit der Metalle ungleichförmig vor sich geht, dass also ein Aufzehren oder Unbrauchbarwerden eines Kupferrohres mit 4 mm Wandstärke nicht erst nach $4 \times 109 = 436$ Kochungen, sondern viel früher eintritt. Die Versuche zeigen aber deutlich den Wert des Hartbleies und Bleies anderen Metallen gegenüber.

Wenn nun trotz der grösseren Widerstandsfähigkeit der Hartbleirohre gegen die Kochlösungen sich in den 80er Jahren die Kupferrohre als Heizrohre einführten, so hat das seinen Grund 1) in der grösseren Wärmeleitungsfähigkeit des Kupfers gegenüber dem Blei und Hartblei; 2) in der Möglichkeit und geringeren Arbeit des Reinigens der Rohre mit geringerer Heizfläche von Rohrstein.

Es genügen nach der Erfahrung als indirektes Heizrohrsystem für einen liegenden Kocher von 4 m Durchm., 12 m Länge, $2 \times 4 = 8$ Heizrohre etwa 10,5 m Länge, 0,095 m äuss. Durchm., oder $2 \times 6 = 12$ Rohre gleicher Länge 0,065 Durchmesser, welche mit den nötigen Krümmern und Bleirohranschlüssen etwa 27 qm Heizfläche bieten. Diese Rohre werden einfach achsial neben den unteren Mannlöchern, wie auf Taf. 180 dargestellt, plaziert. Am besten überdeckt man diese Rohre mit gross gelochten, stark verzinkten, seitlich mit umgebogenen Rändern versehenen Eisenblechen H, wodurch eine direkte Berührung des Holzes resp. Stoffes mit den Rohren und ein Zwischenfallen desselben vermieden und der verschmutzte Stoff wesentlich verringert wird.



Taf. 180. Indirekte Heizung des liegenden Sulfitkochers. 1885.

Diese Deckbleche wurden aber auch vielfach als teuer und bald wieder erneuerungsbedürftig fortgelassen.

Der Rohrstein eines liegenden, indirekt geheizten Sulfitkochers ist nach dem Wochenblatt für Papierfabrikation, Jahrgang 1902, Seite 82, analysiert.

Bei 100° C getrockneter und pulverisierter Rohrstein hatte durch Erhitzung bis 180° C

2,69% Wasserverlust und ergab ferner
0,24 „ Kieselsäure,
0,24 „ Eisenoxyd und Tonerde,
84,88 „ Schwefelsauren Kalk,
3,58 „ Unterschwefelsauren Kalk,
2,23 „ Schwefligsauren Kalk,
6,35 „ Schwefligsaures Kupfer.

Das Abklopfen des Rohrsteines, das von Zeit zu Zeit bei den indirekten Heizrohren notwendig wird, ist für eine $^1/_4$ so grosse Fläche gegen früher, in der leicht zugänglichen Lage gut möglich und entsprechend schneller sowie billiger durchführbar.

Dass die stehenden Kocher nach Mitscherlich auch indirekt geheizt werden,

Digitized by Google

war bereits Seite 383 gelegentlich der Löhnberger Kocher gesagt. Bei Verwendung von Hartbleirohrschlangen erwies sich auch hier die Notwendigkeit einer grossen Heizfläche, und damit ergab sich ebenfalls die Schwierigkeit beim Reinigen der Rohre von Rohrstein.

Als sehr verbessernd und erleichternd erscheint daher die von Ph. Offenheimer, Okriftel, erfundene und eingeführte Heizeinrichtung.

Das Offenheimer'sche D.R.P. 101 906 vom 18. August 1897 bezieht sich auf einen Heizkörper Figur 181, welcher aus einem schraubenartig gewundenen Dampfkanal R besteht; der Körper kann durch eines der Mannlöcher des Kochers eingebracht und ausgewechselt werden.

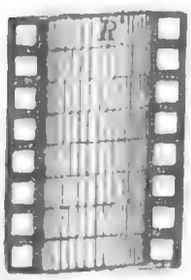


Fig. 181. Heizkörper nach Ph. Offenheimer.

Ein stehender Sulfitkocher wird, wie aus Figur 182 ersichtlich, am flachgewölbten Boden mit einer Hartblei-Dampfschlange und mit einem an verbleiten Stangen aufgehängtem Heizkörper, Patent Offenheimer, aus Hartblei ausgestattet. Letzterer Körper hängt in etwa 1/3 Höhe des Kochers, hat besonderen Dampfein- und -Austritt und kann durch das obere Mannloch mittels Aufzuges eingelassen und herausgezogen werden.

Durch Aufhängen des Heizkörpers in der Mittelachse des Kochers wird die Heizfläche besser ausgenützt, die Flüssigkeitszirkulation verstärkt, somit die Kochung vergleichmässigt und beschleunigt. Die Heizfläche des Heizkörpers braucht nach der Erfahrung nur ein Fünftel der Heizfläche der früheren oberen Heizschlange zu erhalten.

Das Auswechseln des Heizkörpers ist in kurzer Zeit geschehen. Die frühere, das Mauerwerk schädigende Befestigung der oberen Heizschlange mit Haken kommt ganz in Wegfall.

Trotz dieser Vorzüge soll diese Art der Beheizung nach einem dem Verfasser zu-

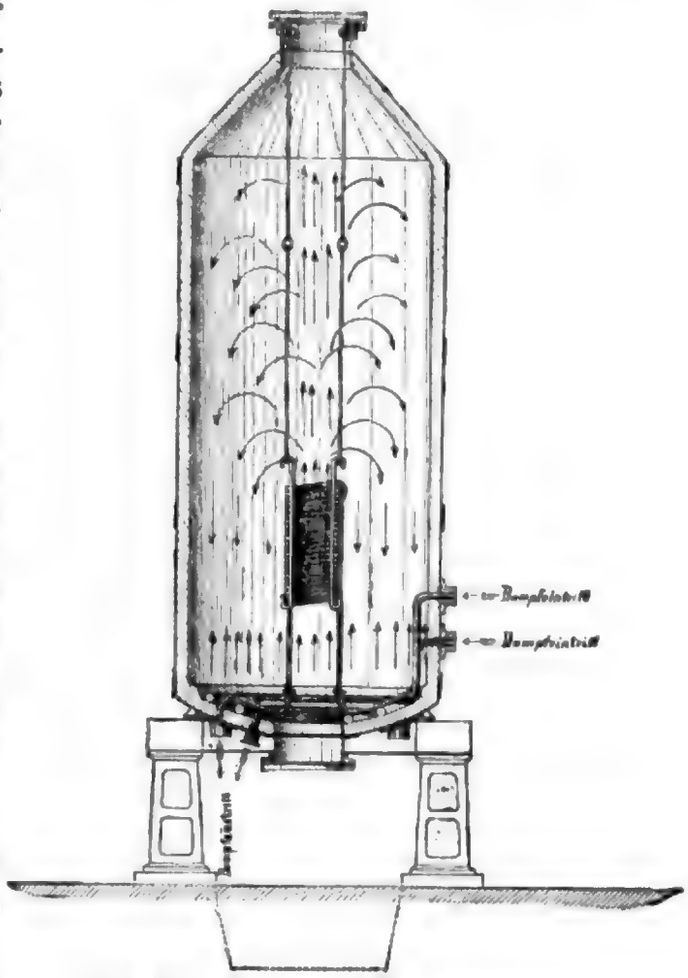


Fig. 182. Kocher mit Ph. Oppenheimers Heizschlange.

gegangenen Berichte bis jetzt keine grosse Verbreitung gefunden haben.

Die gleiche Idee mit gleichem Zweck und Effekt hat die Heizvorrichtung für stehende Zellstoffkocher von F. Jablonsky und J. Wiborg in Torda (Siebenbürgen).

Nach der Deutschen Patentbeschreibung vom 24. Juli 1901 besteht die Heizvor-

Fig. 183. Heizvorrichtung D.R.P. Nr. 137 063.

Digitized by Google

richtung aus einem durch Aufrollen von Heizschlangen über ein für diesen Zweck in den Kocher eingebautes Traggestell gebildeten freistehenden Heizkörper.

Auch hier erreicht man durch die von den Kocherwänden freie Lagerung der Heizschlangen eine volle Ausnützung der Heizfläche.

Diese Heizeinrichtung soll bis jetzt auch nur einmal in Torda ausgeführt sein.

Leistung von indirekten Heizrohren. Will man sich Rechenschaft geben über die Wärmemenge, die durch eine indirekte Dampfheizung an die Kochflüssigkeit übergeht und eine Rechnung über die Leistung reiner Hartblei- und reiner Kupferrohre, dann auch für mit Rohrstein belegte Kupferrohre durchführen, so ist zunächst die Temperatur des heisseren Heizdampfes t_d und der kälteren Kochflüssigkeit t_f zu berücksichtigen.

Nach der Hütte, 18. Aufl. 1902 I, S. 276/78, ist diese Wärmemenge Q in Wärmeeinheiten bei ebenen Wänden und einfachen Metallrohren

$$Q = k \cdot F \cdot z \cdot (t_d - t_f),$$

wo k der Wärmedurchgangskoeffizient; setzen wir F die Heizfläche = 1 qm, z die Zeit des Ueberganges = 1 Stunde, so ist die durch 1 qm in 1 Stunde übergehende Wärme

$$Q = k\ (t_d - t_1).$$

k ist der Wärmedurchgangskoeffizient, derselbe berechnet sich

$$k = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta}{\lambda}$$

α sind die Wärmeübergangskoeffizienten,
α_1 für siedendes Wasser = 10000 bekannt,
α_1 für träge zirkulierende Kochflüssigkeit = 4000 (vom Verfasser angenommen),
α_2 für kondensierenden Dampf = 8000,
δ die Wandstärke der Platte resp. des Rohres in m,
λ der Wärmeleitungskoeffizient der betreffenden Wand,
λ für Blei im Mittel 28,
λ für Kupfer im Mittel 280.

Nehmen wir für die Wandstärken in beiden Fällen = 7,5 mm an, so wird

$$\text{für Blei } \frac{\delta}{\lambda} \frac{0{,}0075}{28} = 0{,}0002680,$$

$$\text{für Kupfer } \frac{\delta}{\lambda} \frac{0{,}0075}{280} = 0{,}0000268,$$

$$\frac{1}{\alpha_1} = 0{,}000250,$$

$$\frac{1}{\alpha_2} = 0{,}000125.$$

Wärmedurchgangskoeffizient

$$\text{für Blei } k = \frac{1}{0{,}000643} = 1555.$$

$$\text{für Kupfer } k = \frac{1}{0{,}000402} = 2487.$$

Hat der Dampf 2¾ Atmosph. Ü. $\sim$ 140° C Temperatur und die Flüssigkeit 55° C, so wird von 1 qm in 1 Stunde

Hartbleirohr $Q = 1555\ (140-55) = 1555 \cdot 85$
$= 132175$ W E,

Kupferrohr $Q = 2487 \cdot 85 = 211395$ W E

an die Kochflüssigkeit abgegeben.

Nach gleicher Quelle S. 278 verändert sich die Wärmemenge Q_1 nach Belegung der äusseren Heizfläche durch Rohrstein von δ_1 Dicke und λ_1 gegen Q nach der Formel:

$$Q_1 = Q \frac{1}{1 + \frac{\delta_1}{\lambda_1} k}$$

$$\text{oder: } k_1 = k \frac{1}{1 + \frac{\delta_1}{\lambda_1} k.}$$

für $\delta_1 = 0{,}001$ m, $\lambda_1 = 0{,}75$

$$\text{für Hartblei } k_1 = k \frac{1}{1 + \frac{0{,}001}{0{,}8} \cdot 1555} = \frac{1}{2{,}944} k$$

$$= 0{,}339\ k = 527,$$

$$\text{für Kupfer } k_1 = k \frac{1}{1 + \frac{0{,}001}{0{,}8} 2487} = \frac{1}{4{,}11} k$$

$$= 0{,}243\ k = 604.$$

Das Quadratmeter Heizfläche, mit 1 mm dickem Rohrstein belegt, leistet also in einer Stunde nur noch

Wärmeüberführung vom Heizdampf in die Kochflüssigkeit

bei Hartblei $Q = 527 \cdot 85 =$ **44795 W E,**
bei Kupfer $Q = 604 \cdot 85 =$ **51340 W E.**

Wir sehen daran, dass ein mit Rohrstein belegtes Bleirohr etwa nur ⅛ soviel, ein solches aus Kupfer nur ¼ soviel an Heizwärme überführen kann als ein reines Rohr.

Die theoretische Berechnung des Wärmeverbrauches gestaltet sich indessen wesentlich schwieriger, da in der langen Heizschlange verschiedene Temperaturen angenommen werden müssen und bei der Veränderung auch der Flüssigkeitstemperatur besondere Rechnungen angestellt werden müssen.

Annähernd wollen wir den Verlauf einer Periode des wirklichen Kochers ähnlich dem Diagramm S. 353, Fig. 160 betrachten.

In den ersten 12 Stunden steige die Temperatur des Kocher-Inhaltes von 55 auf 90°. Die Temperatur der Heizschlange sei stets 140°, so ist die Temperaturdifferenz zu Anfang 140—55 = 85° zu Ende 140—90 = 50°.

Digitized by Google

Die mittlere Temperaturdifferenz stellt sich also auf $67\frac{1}{2}°$ und die durch ein mit Kalksteinkruste überzogenes Kupferrohr von 27 qm Heizfläche einleitbare Wärmemenge beträgt etwa $Q_1 = 600, 67{,}5 \cdot 12 \cdot 27 = 13122000$ WE. In weiteren 30 Stunden ändere sich die Temperaturdifferenz von 140—90 = 50° bis 140—125 = 15°, so stellt sich die mittlere Temperaturdifferenz auf $32\frac{1}{2}°$; es wird dann $Q_2 = 600 \cdot 32{,}5 \cdot 30 \cdot 27 = 15795000$ WE. In den letzten 20 Stunden steige die Temperatur im Kochraum nur noch von 125 auf 127, so ist die mittlere Temperaturdifferenz (140—125 = 15° 140—127 = 13°) nur noch 14°, somit $Q_3 = 600 \cdot 14 \cdot 20 \cdot 27 = 4536000$ WE. Es ergibt sich für das Steigern der Wärme beim Kochprozess eine durch die Heizschlange zuführbare Wärmemenge: $Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 34453000$ WE.

Dies wäre eine viel grössere Wärmemenge, als nach der Beobachtung für Dämpfen und Kochen zusammen nötig ist, und die Heizfläche könnte noch wesentlich kleiner gehalten werden, wenn wirklich im ganzen Heizrohr die Temperatur 140° herrschte. Das ist aber gar nicht der Fall, besonders dann nicht, wenn der Kochmeister die Zuströmung des Kochdampfes in der Heizschlange zeitweise mässigt, oder wohl gar ganz unterbricht.

Beim Dämpfen und Indirektkochen von Sulfitstoff wurden nach des Verfassers Feststellungen in der Praxis, bei Anwendung liegender Kocher 4 m Durchm. 12 m lang, mit Hülfe deren man per Kochung 10 t trocken ged. Zellstoff gewinnt, je nach der Jahreszeit und Länge der Kochperiode für 100 kg Sulfitstoff 50—60 kg Steinkohle von 8facher Verdampfung verbraucht.

Rechnet man mit gesättigtem Dampf*) von 3 Atm. Ueberdr., so enthält derselbe à kg 650,4 Wärmeeinheiten, im Kondensationswasser bleiben noch etwa 110,4 WE, so werden 540 WE f. d. Kochen disponibel sein, davon 5% Verlust durch die Rohrleitungen bis zum Kocher, bleiben à kg Dampf etwa 510 WE und à kg Kohle etwa 510 . 8 = 4080 WE.

Für 100 kg Stoff zu kochen durchschnittlich 55 kg Kohle gerechnet, sind für dieses Quantum etwa 224400 WE verbraucht.

Für eine ganze Kochung à 10000 kg Stoff werden 22440000 WE an den Kocher abgegeben, und zwar für Dämpfen und Kochen zusammengenommen.

Ob es möglich und rationell ist, mit der Heizfläche eines so grossen Kochers unter 27 qm Heizfläche herabzugehen, vermag Verfasser nicht anzugeben.

Die **direkte Heizung** ist durch Einführen frischen Kesseldampfes bis zu 6 Atm. Ueberdruck in das Innere der stehenden Ritter-Kellner-Kocher und der liegenden Flodquist'schen Drehkocher seit lange rationell durchgeführt.

Nach der Seite 347 dieses Abschnittes angegebenen zuverlässigen Ermittelung sind auf 2322 kg Stoff 8970 kg Dampf kondensiert, 100 kg Stoff erforderten also 386 kg Dampf, d. h. 48,25 kg Steinkohle von 8facher Verdampfungsfähigkeit.

Da ein kleiner Kochapparat gegen einen grossen naturgemäss verhältnismässig grössere Wärmeverluste bringen muss, so dürfte dieser Kohlenverbrauch bei grösseren Apparaten noch geringer ausfallen.

Ueber die Auskleidung der Sulfitkocher.

Es waren Seite 386 bereits die gemachten Erfahrungen des Verfassers an mit zusammengelöteten Bleiplatten und mit Teerpech aufgeklebten Bleifolien u. Mauerwerk bekleideten Sulfitkochern mitgeteilt. Für beide Bekleidungsarten waren über einen längeren Betrieb die Erfahrungen verzeichnet. Die Löhnberger Hütte hat in ihren stehenden Kochkesseln laut Bericht S. 383 die 1/8 mm starke Bleifolie nach einigen Jahren Betrieb durch zusammengelötete 3 mm dicke Bleiplatten ersetzt, und ist damit sehr zufrieden.

Herr Gustav Türk*), der über eine langjährige Praxis im Sulfitfache verfügt, hat sich in der Holzstoffzeitung Jg. 1899 über Auskleidung der Sulfitkocher dahin geäussert, dass damals nur noch sehr wenige Kocher mit Bleiauskleidung versehen wurden. Er nennt die Vorteile der Bleiauskleidung gering, sie bringe Nachteile und ergebe

*) Man vergl. III D dieses Werkes, Tabelle S. 115.

*) Heut Inhaber eines Technischen Bureaus in Karlsruhe, Eisenlohr-Strasse Nr. 4.

Digitized by Google

eine schwierige Behandlung. Das Auffinden eines im Blei entstandenen Loches hält er für sehr schwierig. Er presst solange mittelst Presspumpe in das Undichtheit anzeigende Probeloch Wasser, bis sich im Mauerwerk die Eingangsstelle der Undichtheit zeigt, dann wird die Reparatur vorgenommen, die 24 bis 36 Stunden erfordert. Durch die Wasserdruckprüfung können neue Schäden entstehen, und statt einer Verbesserung hat man vielleicht gar den Kocherzustand verschlechtert.

Nach Türk hat Herr Wenzel in Wien das Verdienst, durch Einführung seiner Schutzmasse den Bleimantel überflüssig gemacht zu haben. Allmählich wurde das ursprüngliche Misstrauen der Fabrikanten gegen diesen neuen Schutz durch die guten Erfolge beseitigt.

Wenzels Verfahren lief darauf hinaus, eine Masseschicht von 15—20 cm (heute genügen 7 cm) Dicke aus einer Mischung von Zement oder hydraulischem Kalk, Chamotte, Sand und Wasserglas bestehend, direkt auf den Eisenmantel aufzutragen, nach vollständiger Auskleidung damit sofort eine Kochung zu machen und nach jeder folgenden Kochung die entstandenen Sprünge und Haarrisse auszubessern, bis sich keine Risse mehr zeigten. Zum besseren Schutze dieser Auskleidung wurde dann auf diese Masseschicht eine Flachlage säurefester Steine oder glasierter Kacheln mit gleicher Masse aufgelegt und die Fugen mit demselben Material sorgsam verstrichen.

Es entstanden indessen Misserfolge, weil die erste Masse sich allmählich beim Trocknen zusammenzieht und vom Kochermantel loslöst, wodurch der das Mauerwerk durchdringenden Lösung wieder Gelegenheit gegeben war, ihr Zerstörungswerk am Eisenmantel zu tun. Es half nichts, nach Monierart eiserne Drahtnetze einzulegen, oder die Mauerstärken auf 25 cm zu erhöhen.

Durchschlagende Abhilfe schaffte der glückliche Gedanke Wenzels, aus seiner Kochermasse erst Steine zu formen, diese zu trocknen und sie dann mit derselben Masse in den Kocher sorgsam einzubauen. Eine nennenswerte Schwindung des Mauerkleides kann nun nicht mehr erfolgen, das Mauerwerk löst sich vom Kochermantel nicht mehr los, und die Lösung kann nicht mehr an den Eisenmantel gelangen.

Bei allen Mischungen, die vorgeschlagen sind, erklärt Türk den grossen Kieselsäuregehalt als den Bestandteil, der die Kochermasse widerstandsfähig und annähernd säurebeständig macht. Nach der Erfahrung kommt es indes weniger auf die Zusammensetzung der Masse als auf die peinlich genaue und sachverständige Instandhaltung des Mauerwerkes an, jeder, auch der kleinste Fehler im Mauerwerk muss sofort beseitigt werden.

Es hat sich bewährt, auch diese Massestein-Mauer nach mehreren Kochungen noch durch eine Flachschicht säurebeständiger Steine zu schützen und die Fugen mit Masse zu dichten. Der Angriff der Säuren beschränkt sich dann auf die Fugen, die nach Bedarf ausgebessert werden müssen. Das Ausgiessen der Fugen mit Blei und das Decken derselben mit Glyzerin und Bleiglätte haben sich nicht bewährt.

(Türk sagt wörtlich:) »Das kieselsaure Kali und Natron (Wasserglas) geht gleich während der ersten Kochungen mit der schwefligen Säure eine Wechselverbindung ein, indem jenes sich mit Kalk und Tonerde zu unlöslichen Silikaten verbindet, während das Alkali mit der schwefligen Säure ein Natrium- oder Kaliumsulfit bildet, welches als lösliches Salz mit der Kochlauge abgeht.«

Entgegen dem Wenzel-Verfahren wird heut vielfach die ganze Ausmauerung und das Belegen mit Kacheln zusammen fertig gestellt, was sich auch gut bewährt hat.

In allen Fällen ist ein durchaus dichter Eisenmantel Bedingung für diese Auskleidungen ohne Bleimantel.

Frühere Probelöcher alter Kochermäntel müssen zunächst ganz dicht gemacht werden. Ist der Eisenmantel durchaus dicht, so ist keine Gelegenheit für Durchdringen der Kochflüssigkeit durch die Masse gegeben. Findet sich in der Masse eine kleine Stelle, wo die saure Flüssigkeit

gitized by Google

bis an das Eisen vordringen kann, so wird nur kurze Zeit, da eine Zirkulation und Ausrinnen unmöglich ist, eine Auflösung des Eisens stattfinden, die Stelle wird bei der Kontrolle im Innern entdeckt und die schadhafte Stelle in wenigen Minuten ausgebessert werden können.

Nach jeder Kochung muss daher die Oberfläche der Auskleidung genauestens abgesucht und bemerkte Defekte sofort gewissenhaft beseitigt werden. Nach je 25 bis 30 Kochungen müssen die etwa 3—5 mm tief ausgefressenen Fugen sorgsam frisch verstrichen werden. Bei den nötigen Einrichtungen kann diese Arbeit in 10—18 Stunden erledigt sein.

Erstaunlich ist die Leistung einer solchen Auskleidung; sie erträgt in schneller Folge grosse Spannungs- und Wärmedifferenzen, nebenbei bietet sie noch einen vorzüglichen Schutz gegen Wärmeausstrahlung, indem der Eisenmantel nur handwarm wird.

Soweit die Mitteilungen des Herrn Ingenieur G. Türk.

Amerikanische Kocherauskleidungen.

Der Ingenieur F. Schilde in Dresden, welcher im letzten Jahrzehnt mehrere der grössten Sulfitzellstoff-Fabriken Amerikas erbaute und leitete, äussert sich bezüglich der besten Auskleidungen der Sulfitkocher dahin:

»Der von Gröditz in Deutschland gekommene Zellstoff-Ingenieur Meurer*) hat die solide gelötete Bleiauskleidung und doppellagige Ausmauerung in Amerika eingeführt und von Anfang an damit die besten Erfolge erzielt. Diese Auskleidung leistet das Beste und Sicherste, was bisher erreicht worden ist, natürlich müssen bei der Herstellung derselben gewisse Vorsichten und Bedingungen erfüllt sein.«

Dieses Urteil trifft mit der Erfahrung, die man schon in Löhnberg und später in vielen anderen Fabriken Deutschlands gemacht hatte, zusammen. Eine solide, verlötete Bleiauskleidung durch eine sachgemäss ausgeführte Ausmauerung festgehalten und vor hoher Erwärmung geschützt, ist der Belegung mit Teerpech und Bleifolie und Ausmauerung oder einfacher Ausmauerung, wie von Türk beschrieben, vorzuziehen.

Schilde sagt weiter:

»Man hat in Amerika auch Kocher ohne Bleikleid. Darin pflichte ich Herrn Türk voll bei, dass ein Kocher, der in Blei- und Mauerkleidung liederlich und unsachgemäss hergestellt wird, weniger wert ist, als ein nur mit Mauerung versehener.

Eine solide aus Platten zusammengelötete Bleilage bietet aber natürlich bei vorkommenden Lecken im Mauerwerk einen absoluten Schutz für den Eisenmantel. Bei den Riesenkochern mit 4,8 m Durchm.*) und 18 m Höhe, welche sich sehr teuer stellen, ist eine schwache Bewegung zwischen Eisen und Auskleidung nicht ganz ausgeschlossen.

Diese, wenn auch noch so schwachen Bewegungen verlangen aber auch eine innen ganz glatte Eisenfläche, also einschnittige Laschennietung mit ganz versenkten Nietköpfen; auf diese absolut glatte Beschaffenheit der Innenfläche des Eisenmantels kommt es in erster Linie an, wenn die Bleiauskleidung dauernd dicht halten soll.

Die grossen Kocher ohne Bleikleid haben in Amerika sämtlich grosse Schwierigkeiten gebracht. Zufriedenstellende Ergebnisse erreichte man bei den Riesendimensionen erst, wenn das Mauerwerk 12″ engl. (= 305 mm) dick ausgeführt wurde.

Hat man dagegen ein Bleikleid, so geht man mit der Dicke der Mauerauskleidung nie über 6″ (= 153 mm) Dicke, die sich so ausreichend erweist, dass der äussere Eisenmantel im Betriebe nur handwarm wird. Die guten Resultate, die Meurer

*) Man vergleiche vorn im Abschnitt Geschichte, S. 48 l. Sp. unten.

*) Man hat im Laufe der Jahre von Kochern bis zu 5,6 m Durchm., die in Amerika gebaut sein sollen, gelesen, doch zeigen die neuesten Berichte von dort, dass man 4,8—5 m Durchm. für die zweckmässigste Maximalgrenze hält. (Der Verfasser.)

Digitized by Google

in Amerika erzielt hat, haben bisher die meisten Fabrikanten die Mehrkosten für die Eisenkörper und das Bleikleid nicht scheuen lassen. Nach der Erfahrung kann ein Kocher mit Bleikleid und Ausmauerung 8 Wochen gehen, ehe man ihn in den Fugen frisch verschmiert. Legt man die äussere Ziegelschicht in einen Mörtel aus Bleiglätte, Sand, Zement und Wasserglas und dichtet die Fugen sorgsam mit demselben Mörtel, so kann der Kocher 3—4 Monate anstandslos seinen Dienst tun, ehe eine Neudichtung der Fugen notwendig wird. Freilich kommt es der Auskleidung sicher wesentlich zu gute, dass man in Amerika den Stoff in den Kochern nie kalt auswäscht, sondern den Inhalt warm ausbläst; dadurch ist der Temperaturwechsel sehr verringert. Es gibt in Amerika einige Kocher mit Blei- und Mauerkleid, die 9—10 Jahre, sehr viele, die 3—4 Jahre anstandslos ihren Dienst getan haben.«

Ueber das Auffinden eines Leckes im Bleimantel sagt Schilde: »Man füllt den Kocher mit Wasser und pumpt zwischen Eisen und Bleimantel Luft ein, aus dem Aufsteigen der Luftblasen im Innern erkennt man die Stelle des Leckes in vertikaler Richtung, die horizontale Lage ergibt sich beim Ablassen des Wassers in dem Augenblicke, wo die Luftblasen aufhören aufzusteigen.«

Schilde hält es für vorteilhaft, die Ausmauerungsdicke nicht unter 15 cm zu bemessen, damit der Eisenmantel nicht mehr als handwarm wird; in diesem Falle sei die Ausdehnung der übereinander liegenden Eisen- und Blei- und Steinkörper noch ziemlich gleich und eine vorübergehende Bildung von Höhlungen zwischen den Mänteln, sowie Risse- und Sprüngebildung im Mauerwerk treten nicht ein.

Ueber das Auskleiden der stehenden amerikanischen Kocher habe ich nach der Unterhaltung mit Herrn Schilde noch folgendes mitzuteilen:

Vorausgeschickt sei, dass die stehenden Kocher sich für das Ausblasen des Stoffes am besten eignen, wenn sie mit einem unteren kegelförmigen Ende versehen sind. Das obere Mauergewölbe lässt sich am leichtesten, und zwar sehr solid

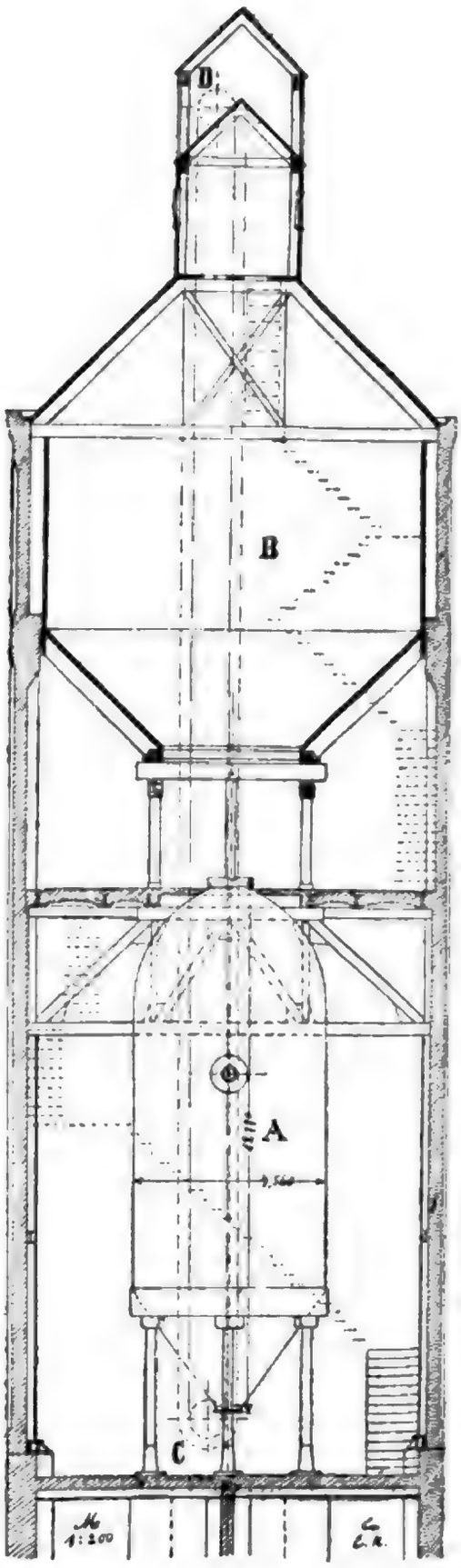


Fig. 184. Amerikanischer Sulfitkocher.

Digitized by Google

ausführen, wenn der obere Boden ähnlich einer Halbkugel, oder besser einer Eispitze entsprechend ausgeführt wird. Fig. 184 zeigt die gebräuchliche Form und Anordnung eines solchen Sulfitkochers.

Nach Patent Meurer wird die Innenfläche des Kochers ganz glatt gehalten; dies ist mit äusseren Laschen und innen versenkten Nieten möglich. Der Bleimantel wird in den Mannlöchern und Stutzenöffnungen 10 mm, im übrigen 5 mm dick gewählt. Die einzelnen Platten werden sorgsam aneinandergelötet. Der Mantel wird durch Brettchen und Spreizen nach einer Säule in der Mittelachse des Kochers hin in seiner Lage festgehalten. Die Mannlöcher und Oeffnungen werden sodann blind verschraubt, der Kocher mit Wasser gefüllt und mittels hydraulischen Drucks auf Dichtheit geprüft. Durch den hydraulischen Druck legen sich die Bleiplatten fest an den Eisenmantel. Nach Ablassen des Ueberdruckes muss, ehe der Wasserinhalt aus einem im Blindflansch des unteren Mannloches oder Stutzens befindlichen Hahn oder Ventil abgelassen wird, das obere Mannloch ganz geöffnet werden, damit keine Luftverdünnung oder Luftleere im vom Blei umschlossenen Raume entsteht. Träte eine solche ein, so würde bei Undichtheiten des Eisenmantels, die nicht ganz zu vermeiden sind, zwischen Eisen- und Bleimantel Luft eintreten und sich Blasen im Bleimantel bilden. Beobachtet man die letzte Vorschrift, so bleibt der Bleimantel dicht gegen den Eisenmantel gepresst. Die Ausmauerung geschieht mit zwei Flachschichten säurefester Ziegel ähnlich Fig. 179 S. 387, mit sich deckenden Fugen von unten an in geeignetem Zementmörtel.

Hierbei wird darauf geachtet, dass zwischen Blei und Steinschicht nur etwa 6 mm Zementmasse liegen, und dass die Fugen möglichst eng gehalten werden. Der bei der Meurer'schen Auskleidung angewendete Mörtel besteht aus Quarzsand und so wenig Zement, dass er mit 34° Bé gekochter Wasserglaslösung den Quarzsand und die Steine eben bindet. Es wird stets nur so viel Mörtel frisch angemacht, als zum satten Einfügen eines Steines nötig ist. Dieses Verfahren hat sich bei dem schnellsetzenden Mörtel gut bewährt.

Die Meurer'sche Auskleidung ist nur etwa 150 mm dick, wird aber als die solideste geschätzt. Wenn auch in der Herstellung teurer, so stellt sie sich im Laufe der Jahre doch billiger als andere ohne Bleilage.

Während des Betriebes wird in Zeiträumen von etwa 8 Wochen das Mauerwerk genau untersucht und in den Fugen ausgebessert oder ganz frisch und sorgsam verstrichen, wenn es sich als nötig erweist.

Nicht so häufig wird das amerikanische Patent Russel ohne Bleimantel Fig. 185 (S. 396) angewendet.

In 48—60 Stunden wird nach Schildes Beschreibung der innere Mantel 100 bis 150 mm dick für einen grossen stehenden Kocher hergestellt, und zwar aus Stampfmasse mit Hilfe von Brettverschalungen, die Ring auf Ring, erst unten kegelförmig I—IV, weiter oben V, VI etc. zylindrisch, ganz oben kalottenförmig in etwa 100—150 mm Entfernung vom Eisenmantel aufeinandergebaut und abgespreizt werden. Nach Einbau je eines Brett-Ringes wird der Zwischenraum mit der Masse vollgestampft; dann wird der zweite Brettring aufgebaut etc. etc. Vorher war unten ein Metallstutzen von 350 mm Durchm. mit seinem Flansch an den Flansch des Kochermantels angeschraubt und zunächst der ringförmige Raum zwischen den Stutzen des Kochers und Metalleinsatzes mit Masse aufgestampft.

Ist die Stampfmasse bis zum höchsten Punkt der Kalotte fertig, so wird die Bretterschalung entfernt und im unteren Konus immer zwei Flachschichten säurefester Steine von unten herauf gemauert, im Zylinder und in der Kalotte können entweder auch 2 Flachschichten über einander, wie für Fig. 185 (rechte Seite) angenommen, oder nur eine Flachschicht angewendet werden; in letzterem Falle

Digitized by Google

wird die Stampfmasse etwa 230 mm dick im Zylinder und in der Kalotte ausgeführt. Masse und Verblendschichten werden zusammengenommen etwa 300 mm dick ausgeführt.

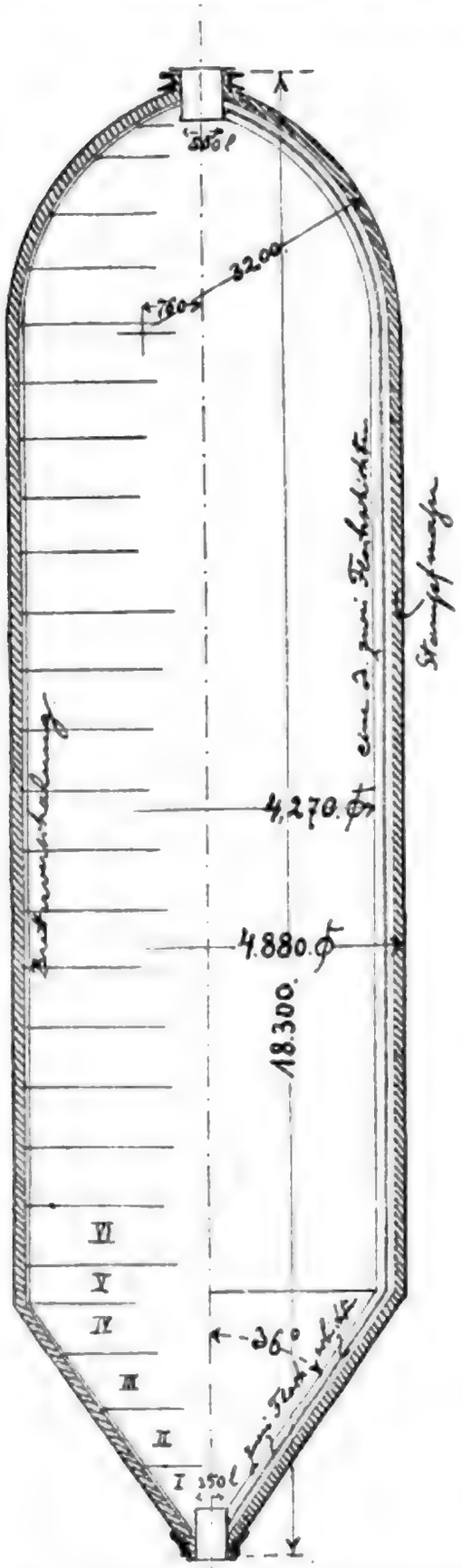


Fig. 185. Grosser stehender amerikanischer Kocher. Ausmauerung: Patent Russel.

Die trockene Masse und der Mörtel bestehen aus:

- 3/7 Raumteilen Schamotte- oder säurebeständigem Steingries.
- 3/7 „ „ Quarz- oder Glasgries.
- 1/7 „ „ Zement.

Die Flüssigkeit zum Anmachen der Masse und des Mörtels besteht bei Russel aus 50 l Wasser, 4 l gekochter 34° Be Wasserglaslösung.

Das obere Mannloch erhält nach dem Jones-Patent einen Bronzestutzen eingesetzt und angeschraubt, der Ringraum zwischen diesem und dem gusseisernen Mannlochstutzen wird mit Zementmasse ausgegossen.

Die Stutzen oben und unten am Kocher sind aus Gusseisen hergestellt, der obere Mannlochdeckel mit den verschiedenen Rohrstutzen für Ein- und Auslass der Flüssigkeiten und Gase wird am Stutzen mit Klappschrauben festgehalten. Der untere Stutzen (s. Fig. 186) für Verbindung mit der Heiz-, Leer- und Wascheinrichtung ist mit Stiftschrauben oder Einhängeschrauben versehen.

Die **Heiz- und Entleerungseinrichtungen** dieser stehenden Kocher schliessen sich am unteren kegelförmigen Ende, also an den Stutzen Fig. 186 an. Sie bestehen aus

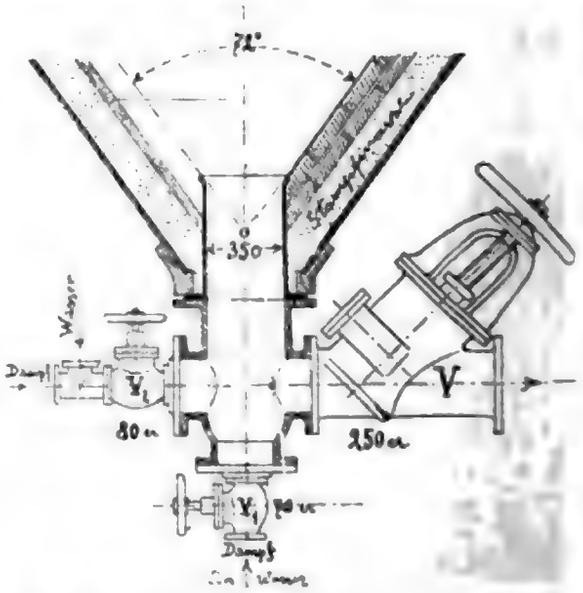


Fig. 186. Heiz-, Leer- und Wascheinrichtung.

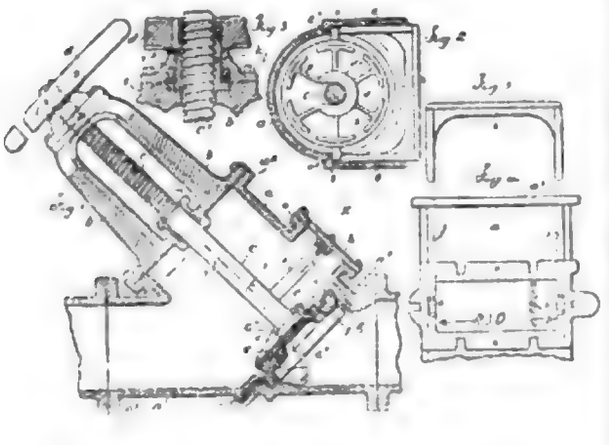
Digitized by Google

einem bronzenen Kreuzstutzen, der rechts ein grosses Abblaseventil V (vergl. Taf. 187), nach unten das Dampf- (resp. Wasser-)einlassventil V_1 von etwa 70 mm l. Durchm., links noch ein Dampfeinlassventil V_2 von etwa 80 mm Durchm. hat. Zum Heizen mit genügenden Dampfmengen wird durch gleichzeitiges Oeffnen von V_1 und V_2 Dampf zugeführt. Die Leerung kann auch durch Einlassen von Dampf durch V_2 beschleunigt werden. Ausserdem kann, wenn nicht alles rein ausgeblasen ist, durch V_2 Wasser eingelassen werden. Kalk und Unreinheiten werden bei V_1 entfernt, nachdem Flansch und Ventil losgeschraubt sind.

In den Wasser- und Dampfzuleitungsröhren für Speisung von V_1 und V_2 sind Rückschlagventile (nicht mitgezeichnet) eingeschaltet.

Auf die Konstruktion des Abstossventils V ist das amerikanische Patent 682838 den Herren Baker & Shevlin erteilt.

Wie aus Taf. 187, Fig. 1 bis 5, ersichtlich, ist das Gehäuse dieses Ventiles mit der Spindel unter 45° gegen die Rohrachse geneigt. Der horizontale Ventilteil (Fig. 1) ist rechts für die ebenfalls unter 45° geneigte Sitzfläche etwas zusammengedrückt. Die zylindrische Wand a des Gehäuses ist zu einer rechteckigen Oeffnung 4 (Fig. 4) mit Flansch für 6 Schrauben versehen. Der Deckel für diesen Flansch (Fig. 5) ist mit Führungsstegen i versehen, welche in Nuten 6 (Fig. 4) geführt werden. Der Ventilsitz ist durch drei Schrauben 3 (Fig. 1) festgehalten und wird durch konische Spitzen dieser Schrauben in den Falz des Gehäuses gepresst. Der Ventilkegel hat eine konische Dichtungsfläche f, er bewegt sich beim Oeffnen und Schliessen mit 2 Stiften e_2 (Fig. 2) gegen zwei Führungsleisten 5 des Gehäuses. Der Ventilkegel, mit seinen Stiften e in richtige Stellung zu den Schlitzen 6 (Fig. 4) gebracht, lässt sich leicht durch die schon erwähnte rechteckige Oeffnung 4 herausnehmen und wieder hineinstecken. Damit sich der Ventilkegel durch die Schraube c^1 (Fig. 3) und die Mutter k bei 7 Atm. Ueberdruck, der im Kocher herrscht, leicht öffnen lasse, ist ein Kugelstützlager im Bügelhals untergebracht, was sich gut bewährt hat.



Taf. 187. Ventil für Zellstoffkocher Amerikanisches Patent Baker und Shevlin.

Die durch die Fig. 185—187 erläuterte Konstruktion und Armierung, sowie Heiz- und Entleerungsweise zeichnen sich gegen die Ritter-Kellner'sche Konstruktion und Arbeitsweise recht vorteilhaft aus.

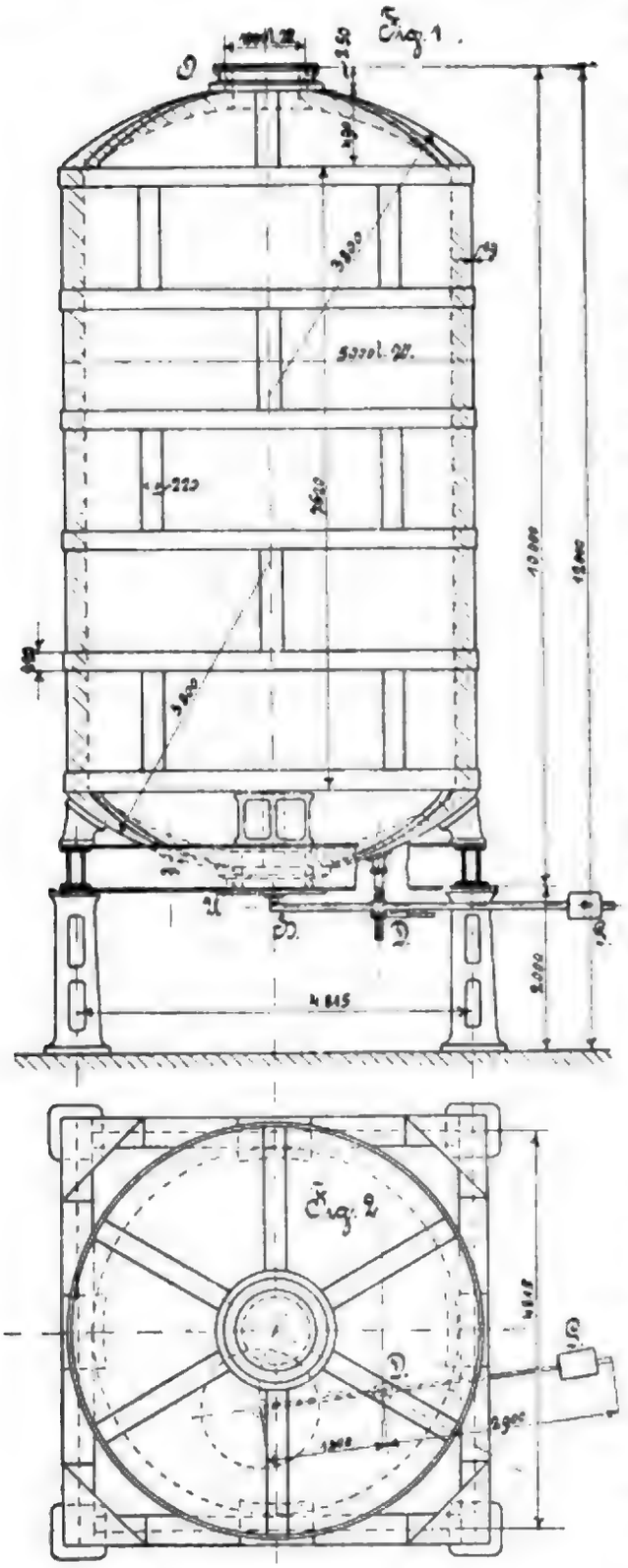
Ritter-Kellner wenden Kocher mit oben und unten gewölbten Böden an. Der untere Boden verlangt etwa in der Höhe des untersten Laschenringes Taf. 188 Fig. 1 einen falschen Boden aus verbleitem Eisenblech mit nötigen verbleiten Trägern. In der Zylinderwand befindet sich seitlich dicht über diesem falschen Boden der Abstossstutzen mit dem Ablassventil, ähnlich dem Taf. 187 dargestellten. Durch einen auf der linken Seite des unteren Bodens Taf. 188, Fig. 1 gezeichneten Stutzen tritt der direkte Heizdampf unter den falschen Boden.

Solche Kocher, wie sie in Deutschland typisch sind und bis in die jüngste Zeit noch gebaut wurden, blasen natürlich den Stoff nicht vollständig ab. Nach jedem Koch muss man das untere Mannloch öffnen, den falschen Boden plattenweise aufheben und die Stoffreste aus dem Kocher spritzen, was sehr zeitraubend ist und Lohnkosten verursacht.

Die Taf. 188 eingezeichnete Trag- und Schwenkeinrichtung für den schweren

Digitized by Google

Kocherdeckel ist für die Reinigungsarbeit erleichternd. Dieser Kocher in den angegebenen Dimensionen hat etwa 138 cbm



Taf. 188. Ritter-Kellner Kocher.
1903 von der Germania in Chemnitz ausgeführt.

Füllraum und lässt 10 t tr. ged. Zellstoff pro Koch gewinnen.

Ein anzuerkennender Vorteil des falschen Bodens ist der, dass, wenn man mit kalkreichen Lösungen kocht, sich unter dem falschen Boden der ausgefallene Gips resp. das Monosulfit ansammelt, absitzt und sich nicht mit dem Stoffe mischt, so dass er nach dem Abstossen des Stoffes mit der restlichen Flüssigkeit unten abgelassen werden kann.

Das Fehlen eines falschen Bodens wie bei den amerikanischen Kochern Fig. 185 setzt voraus, dass für Erhalt eines gipsfreien Stoffes eine kalkarme und gipsfreie Kochlösung verwendet wird; diese ist übrigens zum Gelingen des glatten Abstosses des Stoffes auch durchaus nötig.

Der glatte Abstoss des Stoffes setzt ferner die richtige Konizität des unteren Endes der stehenden Kocher voraus. Nach den mir von Herrn Schilde frdl. zur Verfügung gestellten Original-Zeichnungen hat sich ein Winkel der Neigungslinien des unteren Konus von etwa 70—72° bewährt

Uebrigens wenden andere amerikanische Kochererbauer auch gewölbte untere Enden an, wobei ein Wölbungsradius gleich dem Durchmesser des Zylinders gewählt wird. Das untere Ende ist dann spitzer vorlaufend als das obere der vorstehenden Figur 185, S. 396.

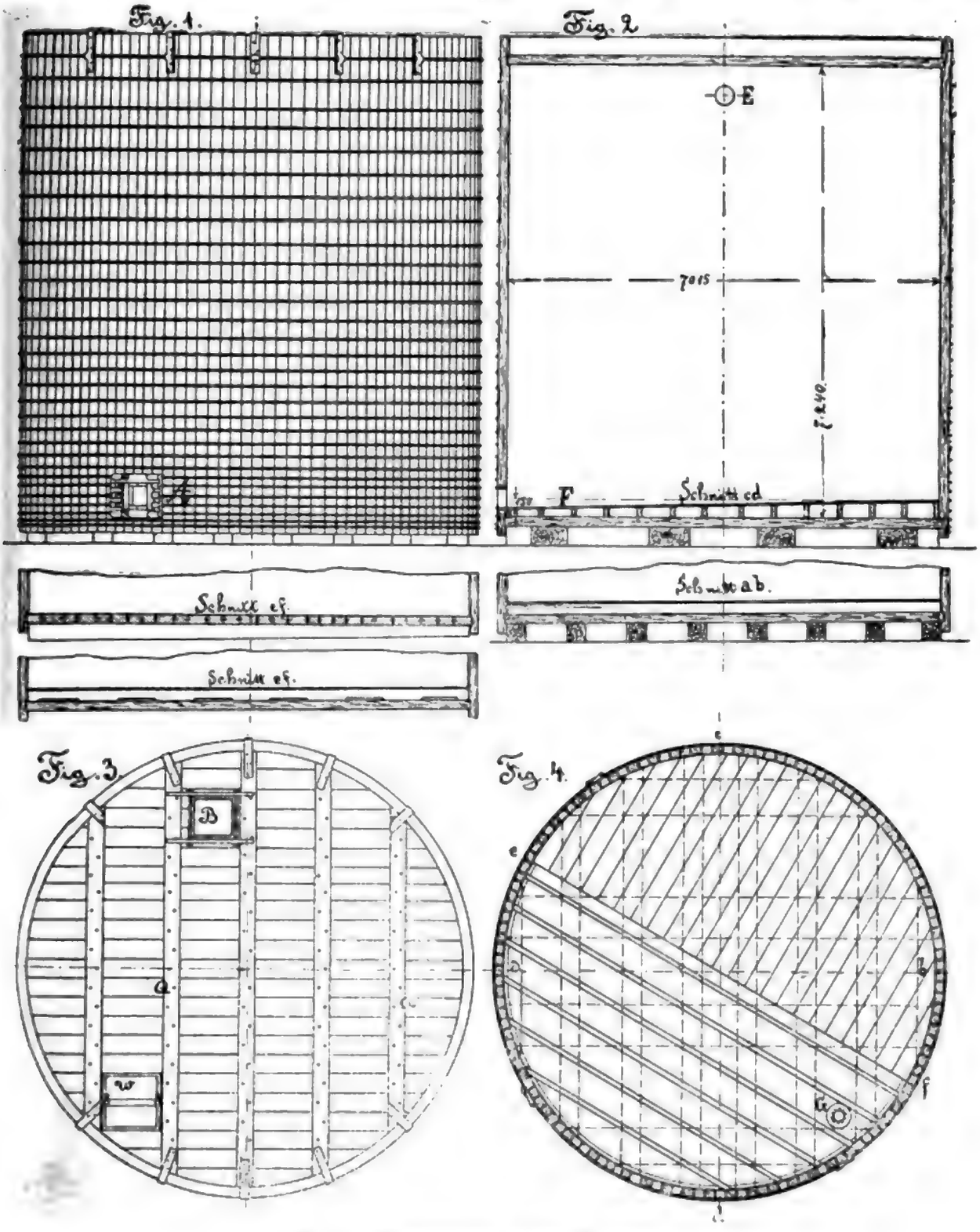
Stoffaufnahme- und Waschbehälter oder Abblasebottiche.

Das schon mehrfach hervorgehobene Abstossen des Stoffes in einen Nebenbehälter ist von Ritter-Kellner sehr abweichend von der Mitscherlich'schen Arbeitsmethode und bedeutende Vorteile in sich schliessend in die Sulfitzellstofffabrikation eingeführt worden. Waldhof und andere auch nach Ritter-Kellner arbeitende Fabriken haben vor den Amerikanern diese Einrichtungen benutzt. Wie bei den Natronkochern S. 377 etc. gezeigt, ist diese Einrichtung und Arbeitsweise wohl in Skandinavien aufgekommen und für Natronzellstoffgewinnung mehrfach in Schweden und bei uns, in Amerika jetzt allgemein eingeführt.

Digitized by Google

Das Abstossen des Stoffes in Nebenehälter hat nicht nur den Vorteil grosser eit- und Lohnersparnis, sondern, da erin auch das Waschen des Stoffes mit alten Flüssigkeiten vor sich geht, beeutet das eine vorteilhafte Schonung der ostbaren Sulfitkocherauskleidungen, die ei starken und wiederholten Temperaturwechseln naturgemäss stark leiden müssen.

Es ist ferner hervorzuheben, dass der Stoff infolge der Druckdifferenz im Kocher und Ausblasebottich ein Zersprengen der noch lose verbundenen Holzgewebebrocken ermöglicht wird. Die Wirkung des Zersprengens des Holzgewebes darf sich frei-



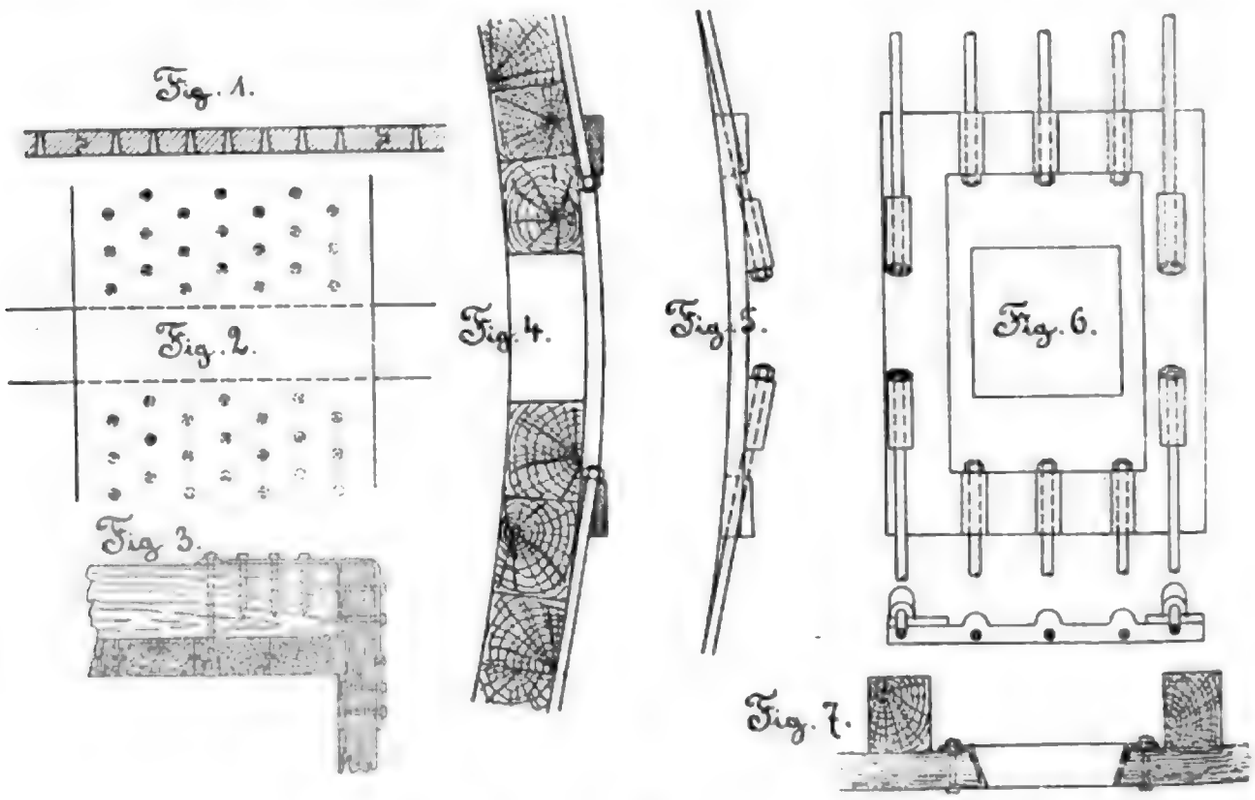
Taf. 189. Abblasebottich nach F. Schilde.

Digitized by Google

lich nicht so stark äussern, dass auch die Aststücke zerrissen werden, weil dadurch der Stoff braune Splitter enthalten würde.

Taf. 189 gibt ein Bild der von F. Schilde 1898 in Amerika ausgeführten Abblasebottiche; sie sind zur Aufnahme von einer, oder im Notfalle auch von zwei Kochungen Sulfitstoff (9250 kg resp. 18500 kg) bestimmt und haben 7,015 m l Durchm., 7,24 m mittl. Höhe. Ihr Inhalt berechnet sich auf rund 280 cbm, während der Füllraum der Kocher je 133 cbm beträgt. Das Aufeinanderblasen zweier Kochungen im regulären Betriebe ist zwar durchaus zu vermeiden, da die zuerst abgeblasene Kochung durch die Lauge der zweiten Kochung wieder verunreinigt wird, aber es ist gut, diese Möglichkeit nicht auszuschliessen und die Bottiche gross genug zu machen, damit sie in einem solchen Falle nicht platzen.

Einzelheiten der Konstruktion sind Fig. 1 in der Ansicht, Fig. 2 im Längschnitt, Fig. 3 im Grundriss und Fig. 4 im Querschnitt dargestellt. Die Dauben sind 15 cm dick, sie sind mit 30 Rundeisen von 2 cm Durchm. gebunden, Boden und Decke sind ebenfalls 15 cm stark. Aus den Schnitten a b und c d ersieht man deutlich, dass der Boden mit 8 Balken und 4 quer dazu unterlegten breiten Hölzern sehr solide unterlegt ist. Die Bohlendecke ist mit 5 Querbalken Q verstärkt. Nahe der Decke ist ein Loch E Fig. 2 zum Durchstecken des 25cm l. Durchm. Einblaserohres für den Kocherstoff. Unten bei A Fig. 1 ist das Auswasch- resp. Abflussloch für den Stoff. F Fig. 2 ist ein falscher Boden aus 8 cm dicken Brettern, der 15 cm Neigung hat und durch Latten entsprechend unterstützt ist. Im festen Boden unterhalb des falschen Bodens F ist ein Ablassventil G von 20 cm Durchm. Fig. 4 für das Waschwasser angebracht. In den Deckenbohlen befinden sich ein verschliessbares Waschloch W Fig. 3 und ein weiteres vierkantiges Loch B Fig 3 für den Abzugsschlot zum Entlüften des Bottichs. Das Waschloch W kann auch in dem zylindrischen Teil so nahe als möglich der Decke und wie A angeordnet werden, es dient zum Auswaschen des reingewaschenen Stoffinhaltes nach Oeffnen von A.



Taf. 190. Details zum Abblasebottich.

Digitized by Google

Taf. 190 gibt noch sich selbst erklärende Details des Ausblasebottichs in grösserem Massstabe. Fig 1 und 2 geben die Verbindung der 8 cm starken Bretter des falschen Bodens, die konischen Löcherreihen in 4 cm Entfernung. Die eingebrannten Löcher haben oben 5 mm Durchm und erweitern sich nach unten auf 10 mm. Dieser falsche Boden kann noch mit losem Gewebe überdeckt werden, damit der Stoffverlust verringert wird. Fig. 3 gibt die Versteifung der Decke wieder. Fig. 4, 5 und 6 zeigen die Armierung des Auslaufloches A, Fig 7 das Waschloch W.

Die Zusammenarbeit des Ausblasebottichs mit dem Zellstoffkocher wird in nachfolgender Skizze Fig. 191 verdeutlicht.

H ist der Holzraum, der Länge des Gebäudes nach angeordnet. (Es stehen 3—6 solcher Riesenkocher in einer Reihe nebeneinander in etwa 8 m Entfernung von Mitte zu Mitte, so dass oben ein sehr grosser Holzraum gebildet wird.) Um den durch Bretter gebildeten Holzkasten herum ist hinreichender Durchlass für Abzug des beim Oeffnen des oberen Mannlochs entweichenden Dampfes, der durch die Lüftungshaube G ins Freie tritt K ist der Kocher, der nach dieser Skizze von 8 Säulen getragen wird. Unten befindet

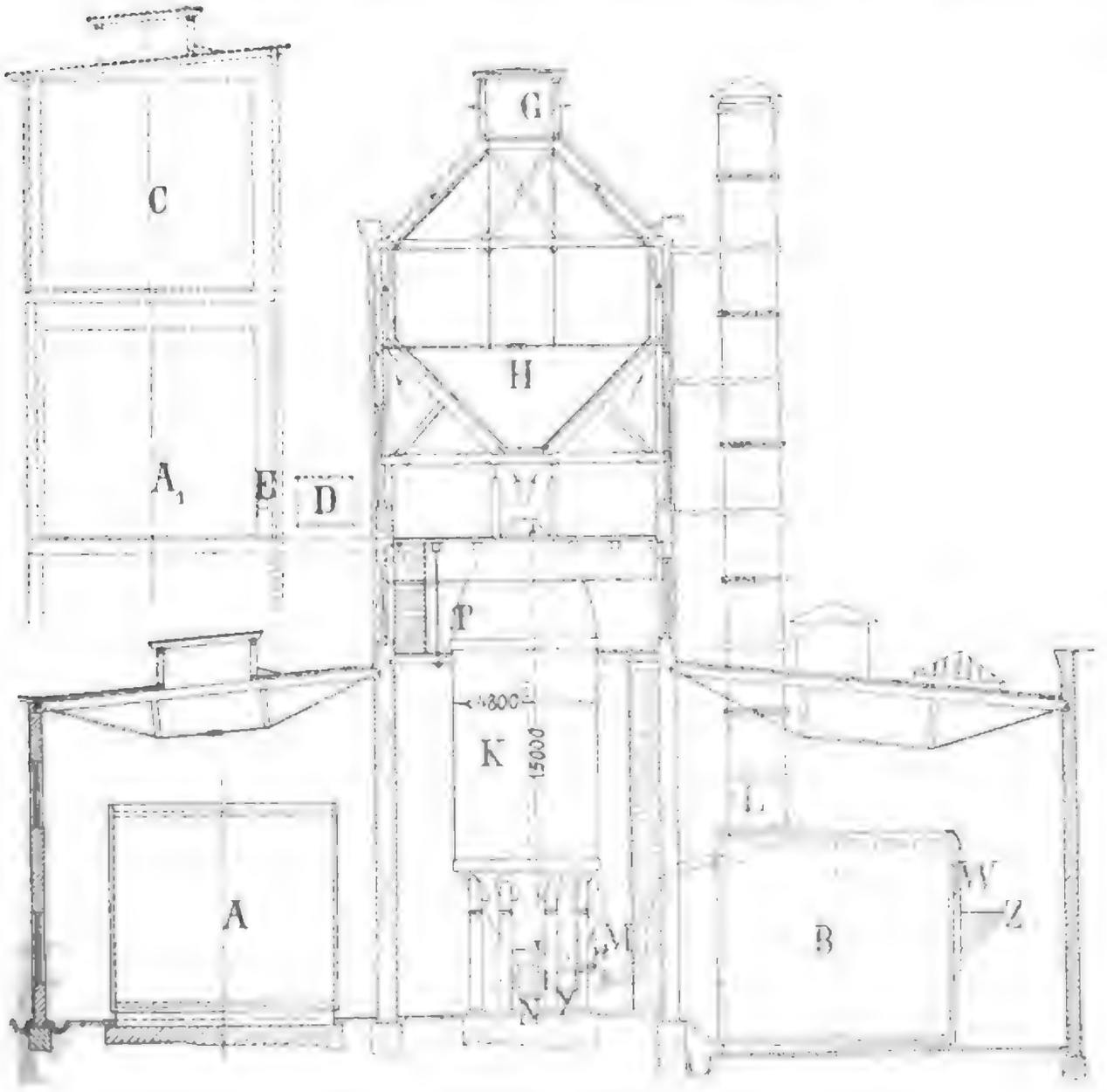


Fig. 191. Amerikanische Sulfitstoffkocherei.

Digitized by Google

sich der Fig. 186 verdeutlichte Stutzen N, an ihn schliesst das Entleerungsventil V an. M bedeutet eine Meurer'sche Mischeinrichtung des unter etwa 7 Atm. abströmenden Kocherinhaltes mit kaltem Wasser. Herr Schilde gibt an, dass bei 250 mm Durchm. des Ventiles V die Mischeinrichtung M durch ein 200 mm Durchm. Wasserrohr mit einem Wasserdruck von etwa 2,8 m Wassersäulenhöhe (das Wasser kommt aus dem hoch gestellten Wasserbassin C mit etwa 28 m hohem Wassersäulendruck, oder es wird durch eine entsprechend starke Pumpe mit ähnlichem Druck nach M eingetrieben) gespeist wird. Hat man eine solche Mischvorrichtung, so tritt der Stoff verhältnismässig ruhig nach dem Blasebottich B über und reisst bei einer l. Weite von 0,6 × 0,6 m des Schlotes L keinen Stoff und kein Abgas zur oberen Mündung mit heraus, auch wird der Stoff im Mischer M durch das kalte Wasser soweit gekühlt, dass harte Aeste und Stoffstücke in B nicht zu vielen Splittern zerrissen werden. Entbehrt man der Mischeinrichtung, so muss der Abzugsschlot L mindestens 0,9 × 0,9 m l. weit sein, auch muss, wie das in Deutschland wohl meist geschieht, von 7 Atm. auf etwa 4—2 Atm. abgegast werden, ehe man abstösst. Es wird aber dann immer noch ein Hinaufreissen von Stoff in den Schlot und ein Abzug von etwas Gas durch den weiten Schlot eintreten, ebenso wird das Zerreissen der mittelharten Stücke nicht ganz ausbleiben.

Um Verschmutzungen des frischen Stoffes durch alten im Schlot angetrockneten Stoff zu vermeiden, werden die Wände des Schlotes durch Spritzrohrwasserstrahlen stets rein erhalten.

Am Kocher K ist mit P die Stelle bezeichnet, wo ein Probeloch zur Entnahme von Kochlösung angebracht wird. Was die Vorratsbottiche für frische Kochlösungen anlangt, so können dieselben zu ebener Erde wie A stehen. Schilde empfiehlt aber, diese Bottiche, je für 2 Füllungen gross gerechnet, so hoch wie A_1 zu plazieren, so dass man die Lösung für die Kochung durch das Mannloch einfliessen lassen kann. Im ersteren Falle, wo Bottich A die Kochlösung enthält, muss nämlich für schnelle Füllung eine starke Pumpe in Tätigkeit gesetzt werden, mit der während der Arbeit etwas passieren kann, oder die auch wohl mal repariert werden muss, wodurch Verzögerungen entstehen, die vermieden werden, wenn man die Vorratsbottiche wie A_1 hoch stellt.

Am Blasebottich B Fig. 191 ist entgegen der Anordnung Taf. 189 Fig 3 das Auswaschloch W seitlich statt im oberen Deckel angeordnet; es ist dann nötig, eine Bank Z am Bottich zu befestigen, auf der der Bedienungsmann stehend mit dem Wasserschlauch, in welchem ein Wasserdruck von 3—4 Atm herrschen muss, nachhelfen und ausspritzen kann.

Herr F. Schilde bemerkt nach Vorlage umstehenden Bildes, Fig. 191, dass es vorteilhafter sei, den Bottich A_1 $^1/_2$ m höher anzuordnen, damit die Kochlösung bis nahezu auf den Boden ablaufen könne.

Wiedergewinnungs-Einrichtungen der schwefligen Säure aus den Kochlaugen.

Schon Tilghman hat in seinem englischen Patent von 1866 (man vergl. Geschichte vorn S. 14) hervorgehoben, dass ein Teil der schwefligen Säure aus den Kocherabgasen durch Absorption in kaltem Wasser eines Kondensators für Herstellung frischer Kochlösungen nutzbar zu machen sei.

Die nach Mitscherlich arbeitenden Fabriken kühlten die Abtreibgase der Kocher in einer Kühlschlange und machten sowohl das gewonnene Kondensat, als auch die gasförmig bleibende schweflige Säure durch Absorption in einem sog. Abtreibturm (wie der S. 313 beschriebene Mitscherlichturm mit Kalkstein beschickt) wieder nutzbar. Die so gewonnenen Lösungen wurden mit der frisch gewonnenen vermischt.

Dr. C. Kellner benutzte eine ausreichend grosse Kondensationseinrichtung (Kühlschlange), um die Abtreibgase der Kocher

Digitized by Google

als wässerige schweflige Säure, später auch die austretenden Kochlösungen, genügend gekühlt, erst in die Frischlösungen, nach hinreichender Erschöpfung letztere in den Ablauf überführen zu können.

Dr. Kellner hat übrigens in den 1890er Jahren das amerikan. Patent No. 542 932 und die österr. Patente 83 685 und 56 889 auf eine neue Einrichtung genommen, die Kochlösung (anstatt kalt) bis über Siedehitze in einem besonderen Erhitzer oder Laugenspanner erwärmt in den Kocher zu drücken; dabei soll sich das sonst im Kocher ausscheidende Monosulfit schon in diesem Nebenapparate absetzen. Die bei der Erhitzung der Lösung frei werdende SO_2 wird wie oben in einer besonderen Kühlschlange kondensiert und die so gewonnene wässerige SO_2 dient vor Einfüllung einer neuen kalten Lösung in den Laugenspanner zum Auflösen des bei der früheren Erhitzung in demselben ausgefällten Monosulfites. Auf diese Weise will Kellner eine kalkärmere, SO_2reichere Lösung, Kalk- und SO_2-Ersparnis und reineren Zellstoff erzielen.

Der Laugenspanner besteht aus einem entsprechend grossen, ausgebleiten stehenden Kessel mit einer Heizschlange und einem Rührwerk. Es schliessen sich Gas- und Laugen-, Ein- und Ausgangsventile daran, ausserdem gehört dazu die Kondensationseinrichtung mit Kühlschlange für Gewinnung der wässerigen SO_2*).

Eine andere seit Ende der 80er Jahre (von Ritter-Kellner) eingeführte Neben-einrichtung zu den vertikalen Sulfitkochern verdankt ihre Entstehung dem Umstande, dass man auch bei direkt mit Dampf geheizten Kochern den früher nicht ganz gefüllten inneren Raum fast ganz mit Holzspänen füllen wollte; dadurch war man gezwungen, auch das Kochlösungsquantum zu vermehren, d. h., den von Flüssigkeit freien Raum zu verkleinern. Durch Kondensation des Heizdampfes war dieser freie Raum bald von Flüssigkeit erfüllt, es wurde notwendig, den Gasen und schliesslich den Kochflüssigkeiten oben am Kocher Austritt zu verschaffen. Dies wurde durch Anbringen eines zylindrischen ausgebleiten Nebengefässes eines sog. Kondensators ermöglicht, das mit dem Mannlochstutzen des Kochers durch ein Uebergangsrohr in Verbindung stand. Stieg die Flüssigkeit und damit der Druck im Kocher über ein gewisses Maximum, so konnte man das Gas und später auch von der überschüssigen Flüssigkeit aus dem Kocher in das Nebengefäss übertreten lassen. Von diesem Gefäss wurde das Gas resp. die Flüssigkeit durch eine Kühlschlange geleitet und dann in die Vorratsbottiche für Frischlösung zurückgeführt. Ein Uebelstand bei dieser Einrichtung war, dass diese auch noch benutzt werden musste, wenn die Kochflüssigkeit schon stark erschöpft war.

Diese nur für das erste Abtreiben von Gasen und wenig erschöpfte Lösungen geeignete Einrichtung hatte nun aber gezeigt, dass die frischen Lösungen bei geschlossenen Gefässen in höherem Masse aufnahmefähig für freie SO_2 seien, als man früher annahm, auch dann noch, wenn sie durch den immer noch warmen Lösungszufluss mit erwärmt wurden. Man erzielte den dreifachen Vorteil, SO_2 zurückzugewinnen, SO_2-reichere Lösungen zu erhalten und einen Teil der zum Kochen erforderlichen Wärme in den frischen Kochlösungen aufspeichern d. h. wiedergewinnen zu können.

Ob Ritter-Kellner das Nebengefäss zu den Kochern, den sog. Kondensator, auch in anderer Weise anwandten, ist dem Verfasser nicht bekannt.

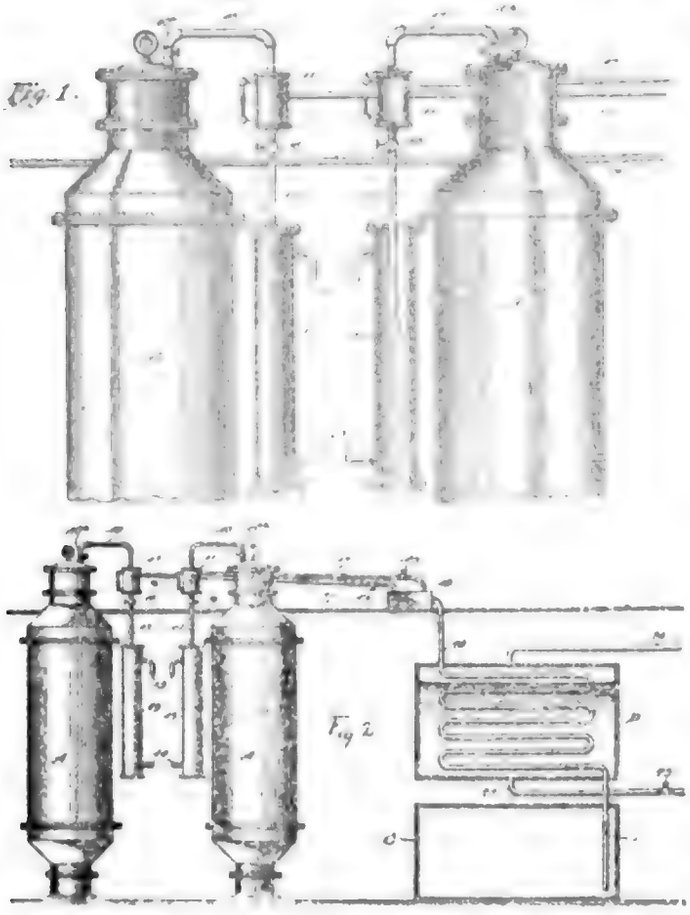
Nelson C. Hodgkins zu Augusta, Me., nahm im Jahre 1901 das amerik. Patent No. 669 748 auf die Verwendung des Ritter-Kellner'schen Nebengefässes als Gasscheider oder Separator. Taf. 192 Fig. 1 und 2 umstehender Seite verdeutlichen diese Einrichtung.

Der Kocher A ist fast vollständig mit Holzspänen und Lösung gefüllt, bei 49° C. wird Hahn 10a geöffnet, das Rohr 10

*) Es ist dem Verfasser nicht bekannt, ob der Laugenspanner sich dauernd Eingang verschafft hat.

Digitized by Google

führt die nicht im Kocher Platz habenden Flüssigkeiten nach dem Nebengefäss oder Separator 11, an welchem zunächst das



Taf. 192. N. C. Hodgkins Separator.

untere Ventil 16 geschlossen ist. 11 füllt sich mit Lösung, dann geht letztere durch Rohr 17, Kasten 18, Rohr 20 in den Kühler B, um in dem Frischlösungs-Vorratsbottich etwa 20° C. warm Aufnahme zu finden. Zeigt sich am Wasserstande des Separators 11 eine rote Färbung der Flüssigkeit, so wird das Ventil 16 geöffnet. Die vom Kocher in den Separator übertretende Flüssigkeit fällt durch das Rohr 12 nach unten in das durch 14 mit kaltem Wasser gespeiste Mantelrohr 13, aus dem es oben durch den Stutzen mit dem Kühlwasser austritt. Durch Kühlung der Ablauge im Rohr 12 werden noch grössere oder geringere Mengen schwefliger Säure frei, passieren den Separator und die Rohrleitung 17, 18, 20 und die Kühlschlange in B und treten als wässerige SO_2 oder als SO_2-Gas in den Vorratsbottich C.

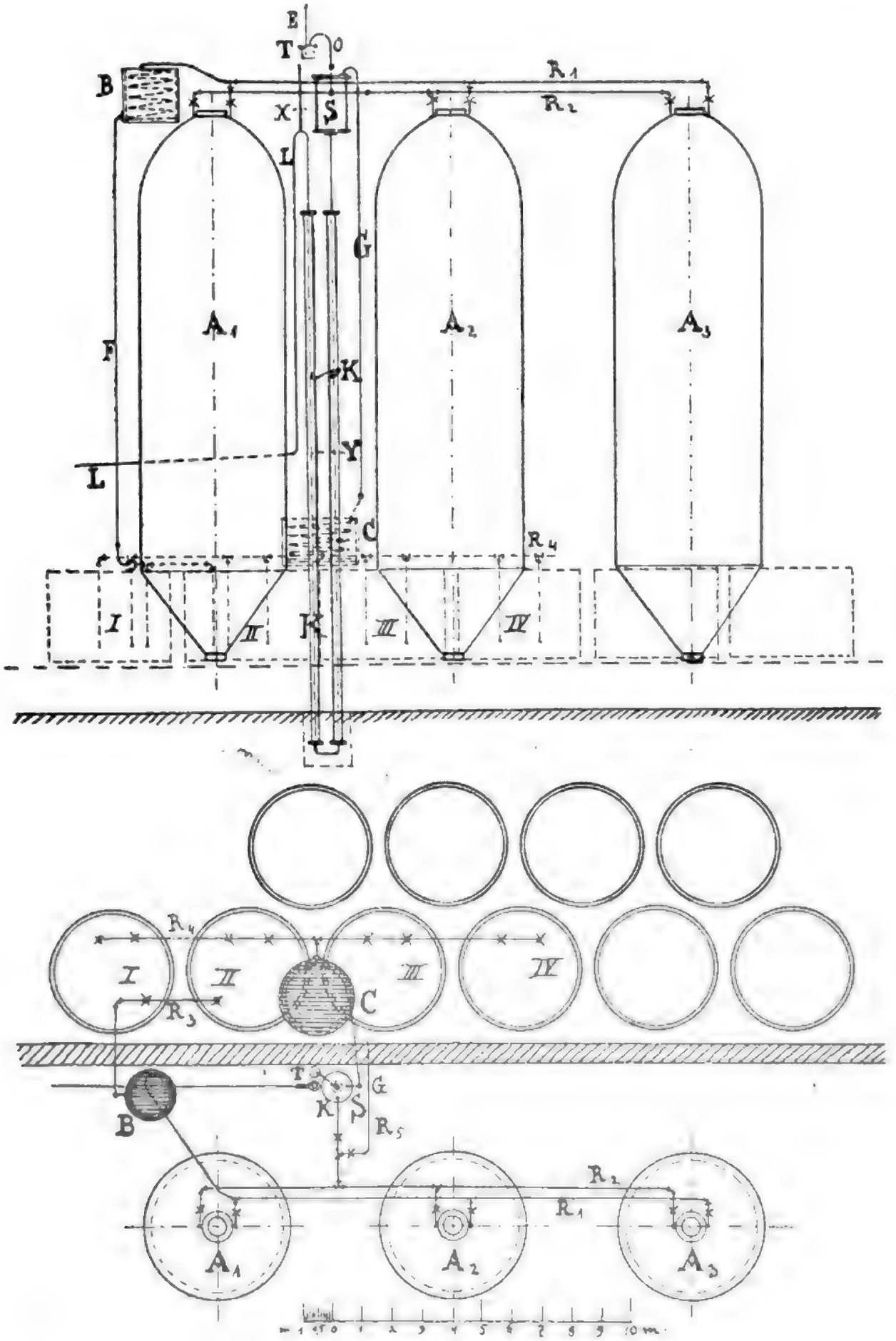
Dasselbe Bestreben, nur wenig erschöpfte Kochlösungen, nicht aber stark erschöpfte in die frischen Kochlösungen zurückzuleiten, führten ferner in Amerika dazu, die überschüssigen Gase und Lösungen durch zwei getrennte Abstossrohrleitungen abzuführen.

Bis zu 110° C Temperatur im Kocher führt man den Gas- und Lösungsüberschuss mittels der einen Leitung durch eine Kühlschlange mässig gekühlt, direkt in die geschlossenen Frischlösungsbottiche, dann benutzt man die zweite Leitung und schickt die ziemlich erschöpfte Lösung in einen oben beschriebenen Separator, wo aus der Ablauge die freie SO_2 fast vollständig austritt. Die SO_2 enthaltenden Gase passieren einen anderen Kühlapparat und deren Kondensat wird ebenfalls in die Frischlaugenbottiche abgeführt. Die Abtrennung der SO_2 von den stärker erschöpften Ablaugen wird nach Dr. Drewsen'schem Patent durch Passieren eines U-Rohres mit Wasserkühlung wesentlich unterstützt.

Bei den amerikanischen Sulfitkochern ist nach vorliegenden Zeichnungen vielfach das Abstossen der Schwefligsäure und Lösungen folgendermassen eingerichtet:

Taf. 193 zeigt drei stehende Kocher A_1 A_2 A_3 4,88 m Durchm. 18,3 m hoch, also nach früher Gesagtem für 14,5 t (à 1000 kg) Stoffgewinnung, ausgestattet mit 2 Kühlbottichen B 1,7 m Durchm., 2 m hoch und C 2,4 m Durchm. 1,5 m hoch. Es sind 2 Abstossleitungen vorhanden. R_1 führt Gase, event. auch Lösungen durch die Kühlschlange des Bottichs B, das Kondensat oder die gekühlte Lösung gelangt durch das Fallrohr F und R_2 in die Lösung der Vorratsbottiche I und II. Diese Abstossleitung bleibt in Tätigkeit, bis die Temperatur des Kocherinnern auf 110° C gestiegen ist, dann wird sie geschlossen und R_2 wird geöffnet und zwar nach dem Separator S hin

Digitized by Google



Taf. 193 Amerikanische Sulfitkocherei 1900.

Digitized by Google

Der Separator S besteht aus einem eisernen, innen bleiverkleideten Zylinder etwa 1 m l. Durchm., 1,7 m hoch; derselbe besitzt einen (in der Zeichnung weggelassenen) Wasserstand, um erkennen zu lassen, ob Flüssigkeit oder Gas sich im Separator befindet. Durch die Rohrleitung R_3 steht der Separator S mit den Kochern in Verbindung. Durch ein weiteres Krümmerrohr O ist der Separator mit einem Reguliertopf T verbunden, durch Rohr G wird das im Separator aus den Ablaugen frei werdende Gas nach der Kühlschlange C geleitet. Der ebenfalls mit einem Wasserstand (in der Zeichnung weggelassen) versehene Reguliertopf T ist mit Wasser gefüllt und hat ein durch den Deckel bis auf den Boden reichendes Standrohr E von 6 bis 12 m Höhe und 13 mm l. Durchm. Bei oft bis zu 1 Atm. Ueberdruck auftretendem Druck im Separator wird das Wasser des Topfes in das Standrohr getrieben; bei eintretender Saugung (etwa bei plötzlichem Abstellen des Zuflussrohres R_2 von den Kochern her) würde durch die Schlange C und Rohr G Frischlösung aus den Bottichen I, II, III und IV in den Separator treten können, wenn nicht die Wassersäule in E sofort in den Topf T zurückfiele und Luft durch E, T, O in den Separator träte, wodurch die Saugung aufhört. Am Boden des Separators ist der eine Zweig des kommunizierenden Kühlrohres K angeschlossen.

Für den Fall des Abtreibens aus dem Kocher geht das Gas durch das Rohr G ab, wird in einer Schlange des Bottichs C gekühlt und durch Rohrleitung R_4 nach den Anreicherungsbottichen I II III und IV geführt und hier oder schon in der Schlange kondensiert.

Die fast erschöpfte Kochlösung wird nach Drewsens Patent durch ein kommunizierendes Rohrsystem K mit Wasserkühlung getrieben, gibt dabei noch weitere SO_2 ab und fliesst als erschöpfte Ablauge durch das Rohr L und durch die Schleuse fort. In dem Rohrsystem K entsteht eine dem Druck im Separator entsprechende Niveaudifferenz X Y, gleichzeitig ist ein Siphonverschluss durch dasselbe gebildet, welches ein Entweichen von SO_2 durch das Abflussrohr L unmöglich macht.

R_5 im Grundriss gibt noch ein Rohr an, welches aus der Rohrleitung R_2 Gase direkt ins Freie treten lassen kann, etwa den letzten Dampf nach Abstossen des Kocherinhaltes durch das untere Mannloch.

Es ist selbstverständlich, dass die Bottiche B und C, sowie das Kühlsystem K mit kaltem Wasser aus der Fabrikwasserleitung gespeist werden müssen. Der Deutlichkeit wegen ist diese Wasserleitung auf Taf. 192 weggelassen.

In Fabriken, welche Kalkmilch zur Herstellung der Sulfitlösungen verwenden, ist das Wiedergewinnen der schwefligen Säure immer erleichtert, indem man, wie dies schon vorn S. 232 linke Spalte von Moldaumühl berichtet war*), alle wässerige schweflige Säure und alle noch nicht absorbierten SO_2 enthaltenden Gase in die wenig angereicherten Kalkmilchbottiche leiten kann; hier wird die SO_2 begierig aufgenommen.

Wenn in einem Fabrikbetriebe dafür gesorgt wird, dass sämtliche erhaltbare SO_2 zurückgewonnen wird derart, dass sie gleich wieder in die Frischlösungen zurückwandert, und dass die Wärme der Kocherabtreibungen in denkbar grössten Mengen in den Lösungen verbleibt, oder durch Verwendung der Kühlwässer in der Fabrikation nutzbar gemacht wird, so nähert man sich dadurch einem Idealzustande in diesen Richtungen, wie er den alten Anlagen nicht eigen war.

Drehkocher.

Der Papiermeister Flodquist in Mölndal bei Gotenburg hat den liegenden zylindrischen, mittels Schnecke und Schneckenrad drehbaren Kocher mit innerem Bleimantel in die Sulfitzellstoffindustrie Schwedens und des Auslandes s. Z. mit Erfolg eingeführt, doch ist man von diesem

*) Auch S. 387 und 340 war bereits über Wiedergewinnung der SO_2 die Rede.

Digitized by Google

Kochersystem, welches auch nach dem amerikanischen Patent 525540 mit äusserer Heissluftheizung ausgestattet werden sollte, wohl abgekommen.

Zu den Drehkochern zählen auch die liegenden

Drehkocher mit Schutzkruste und Mantelheizung.

Etwa 1887 kam der Chemiker und Sulfitstofffabrikant Hermann Brüngger in Cunnersdorf (Schlesien) auf den genialen Gedanken, die Eigenschaft der Sulfitlösungen, sich auf den Flächen der Heizrohre als solide Kruste*) niederzuschlagen, zur Bildung eines inneren Schutzes eiserner Kocherplatten auszunutzen. Dr. Salomon und H. Brüngger nahmen am 7. Novbr. 1888 das D. R. P. 50789**) und brachten im Laufe der nächsten Jahre an ihrem Wirkungskreise, Zellstofffabrik Cunnersdorf, 7 Drehkocher mit dieser Schutzkruste in Betrieb. Kommerzienrat M. Behrend stellte in Hammermühle 1889, 1892 und 1894 je einen dieser Drehkocher, den letzten für 60 cbm Füllraum, auf. Um 1890 baute H. Brüngger eine Zellulosefabrik in Josefihütte (Böhmen) mit 4 dergleichen Kochern von je 50 cbm Füllraum. In Amerika, Norwegen etc. kamen weitere noch grössere Kocher in Betrieb.

Die Bildung der Kruste geschieht bei den sich drehenden horizontalen Kochern so, dass bei Erwärmung auf etwa 130° C und bei Benetzung der inneren Kocherwand mit Calciumbisulfitlösung anhaftende Flüssigkeitsschichten letzterer zersetzt werden, es bildet sich Wasserdampf und schweflige Säure, und eine dünne Schicht Calciummonosulfit trocknet auf der Eisenoberfläche fest. Diese Schicht verdickt sich bei fortgesetzter Drehung allmählich auf 1½ bis 2 mm, sie ist ursprünglich wohl in der Hauptsache Calciummonosulfit ($CaSO_3$), welches nach und nach in der Wärme und in zeitweiser Berührung mit dem Sauerstoff der Luft zu Calciumsulfat ($CaSO_4$) oxydiert, schliesslich bleiben, wie

*) Man vergleiche die Zusammensetzung einer solchen Kruste S. 388, rechte Spalte, unten.

**) Dr. jur. Ferdinand Salomon in Berlin und Hermann Brüngger in Cunnersdorf.

Eiserne oder stählerne Sulfitkocher mit innerer Schutzkruste.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 7. November 1888 ab.

Patentnummer 50789. Klasse 55.

Bisher waren nur solche Sulfitzellulosekocher gebräuchlich, deren innere Wand mit einer Verbleiung oder einer Art von Ausmauerung versehen war, um die schädliche Wirkung der Kochlauge auf den metallenen Körper der Kocher zu verhindern. Bei vorliegender Erfindung ist ein Mittel angewendet, diese schädliche Wirkung zu beseitigen, indem die nackten Metallflächen mit einer Kruste von Salzen versehen werden. Erhitzt man nämlich die Wände des Kochapparates genügend hoch, etwa auf 180°, und bringt dieselben dann mit Sulfitlauge oder Gipslösung in Verbindung, so gerät die Flüssigkeit an den Berührungsstellen mit den heissen Wandungen ins Sieden und scheidet eine feste, dichte, dauernd haltbare Kruste ab.

Bei rotierenden eisernen oder stählernen Kochern stellt man zweckmässig sämtliche durch Ueberzug zu schützenden Teile doppelwandig her, damit vermittelst des dadurch geschaffenen Zwischenraumes die Heizung dieser Teile bewirkt werden kann. Einfachwandige rotierende Kocher können aber auch mit einer Ummantelung von Mauerwerk versehen werden. Die Erhitzung des Kochermantels geschieht dann durch heisse Gase (Feuergase, heisse Luft), welche in den Zwischenraum zwischen Kocher und Mauerwerk eingeführt werden.

Nicht rotierende Kocher werden in ähnlicher Weise mit einer Ummantelung versehen. An einer Stelle des Kochermantels ist ein Rohr angebracht, welches nach einem geschlossenen Zylinder führt. Zur Erzeugung einer alle inneren Flächen des Kochers bedeckenden Kruste müssen diese Kocher vollständig mit Lauge gefüllt werden, und das erwähnte zylindrische Gefäss dient dazu, die durch die Erwärmung voluminöser werdende Lauge aufnehmen zu können.

Patent-Anspruch:

Ein von aussen zu erhitzender Sulfitzellulosekocher aus Eisen oder Stahlblech, welcher innen mit einer Schutzkruste versehen ist, die durch Einführen von Sulfitlauge oder Gipslösung in den vorher geheizten und eventuell mit Holz beschickten Kessel erzeugt worden ist.

Digitized by Google

bei altem Rohrstein (man vergl. die Analyse S. 388), nur noch Reste von $CaSO_3$ in der Kruste.

Während sich liegende Drehkocher dieser Art mit Brüngger'scher Schutzkruste mit 3—6 t Stoffergebnis gut bewährt haben, hat man mit grösseren stehenden Kochern dieser Auskleidung in Amerika, wo man das Ausblasen der Kocher nicht entbehren will, nicht so gute Erfolge gehabt. Das in Amerika allgemein übliche Kochen mit viel freie SO_2 enthaltende Lösungen und das Ausblasen unter hohem Druck verhindert das Ansetzen der Schutzkruste speziell im unteren Konus durch starke Reibung der abgehenden Masse, weshalb sich im Laufe der Jahre das Einsetzen neuer Konen als nötig erwiesen hat.

In den liegenden Drehkochern mit Schutzkruste wird gewöhnlich 12—15 Stunden gekocht.

In Amerika erkannte man (1899) den Vorteil der kurzen Kochzeit (in stehenden Kochern selten länger als 7 Stunden) an, aber sie allein wird als Vorteil genannt. Als Nachteile wurden Unzuverlässigkeit der Kruste bei dortiger Arbeitsweise und geringe Grösse der Kocher (3 t Stoffinhalt) hervorgehoben.

In Anbetracht, dass s. Z. in Cunnersdorf bei Hirschberg die mit patentierter Schutzkruste ausgestatteten Kocher im Betriebsjahr 300 Kochungen ermöglichten, während sie, mit Bleimantel versehen, nur 210 malige Kochung pro Jahr zuliessen, dass ferner M. Behrend in Hammermühle so zufriedenstellende Resultate erzielte, dass er diese Kocher auch in einer neuen grossen Sulfitfabrik Amerikas benutzt, und dass endlich die Zellulosefabrik Josefihütte (Böhmen) und andere Anlagen nunmehr über ein Jahrzehnt mit solchen Kochern vorteilhaft arbeiten, darf man schliessen, dass die Salomon-Brüngger'schen Kocher mit Schutzkruste, besonders als liegende Drehkocher konstruiert, empfehlenswert sind.

Es sei darauf hingewiesen, dass die Blechschweisserei, Kesselschmiede und mechanische Werkstätten W. Fitzner, Laurahütte, O.-Schlesien, solche Kocher mit ganz aus einem Stück geschweisstem Innenmantel bis zu 2,3 m Durchm. 10 m lang (∞ 40 cbm Inhalt) und Aussenmantel mit Laufringen herstellt.

Nach Mitteilung dieser Firma hat die Konstruktion der Kocher gegen früher einige Verbesserungen erfahren. Als wesentlich wird hervorgehoben, dass die zu Undichtheiten neigenden Stehbolzen zur Verbindung des Innen- und Aussenmantels durch Kopfsschrauben ersetzt werden, die in aufgeschweissten Vierkanten [O] ihr Gewinde finden, so dass ein Anbohren des Innenmantels entfällt.

Ueber Materialien für die Sulfitkocher.

Eisen und Stahl.

Schon früher und auch vorn »Allgemeines über Kocher und Nebenapparate« S. 362 etc. hat Verfasser sich gegen die Verwendung von Flusseisen- und Flussstahlblechen zum Bau von Kochapparaten unserer Industrie ausgesprochen und den Schweisseisenblechen unbedingt den Vorzug gegeben.

Herr Baurat Rubricius, Wien, hat im März 1903 im Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1903 S. 1033 u. f. Stellung dazu genommen und seine Meinung über die Verwendung von »Stahl« im Kocherbau präzisiert.

Rubricius wünscht vor allem nicht das Material, welches in Amerika u. a. Orten zum Bersten von Kochern geführt hat, mit dem Material verwechselt zu sehen, was man unter »Stahlblech« im heutigen Kesselbau versteht. Letzteres sei der sehr homogene Siemens-Martin-Stahl, der zutreffender »Flusseisen« genannt werden sollte, eine Zugfestigkeit von 40 kg/qmm und 20 % Dehnung besitze. Er habe erhebliche Vorteile gegenüber dem unhomogenen Schweisseisen mit 35 kg/qmm Festigkeit und 12 % Dehnung. Es erscheine technisch nicht begründet, dass der Martinstahl, resp. das Flusseisen mit seiner Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und säurehaltige Flüssigkeiten sich für

Digitized by Google

Kocherwandungen nicht eignen sollte. Betreffs der Temperaturdifferenzen an der Innen- und Aussenwand pflichtet Rubricius dem Verfasser bei; er gibt sogar weitere Beispiele der Empfindlichkeit des Stahles resp. Flusseisens, sagt aber, dass hohe Temperaturdifferenzen selten vorkommen, und dass man sich gegen die Entstehung derselben durch Holzlatten und Reifen oder durch eine wärmeisolierende Schicht schützen könne Man könne zudem ungeeignetes früheres Material mit dem heute erzeugten homogenen Martinstahl nicht in Parallele stellen.

Verfasser hielt dem entgegen, dass es sich bei dem S. 364 erwähnten Fall um einen Mantel gehandelt habe, dessen Material sowohl vor als nach dem Vorkommnis von der amtlichen Versuchsanstalt Zürich geprüft, als ein ganz vorzügliches und zähes erklärt worden sei. Ein wärmeisolierender Schutz im Betriebe müsste auch hin und wieder entfernt werden, so dass das Unglück des Zerreissens eines Mantels bei Temperaturdifferenzen dann immer wieder eintreten kann.

Auf eine Anfrage an den »Verein deutscher Hüttenleute in Düsseldorf« antwortet die Redaktion von »Stahl und Eisen«, dass »sich Flusseisenbleche für Kocher ebenso gut eignen wie gute schweisseiserne Bleche; es sei nicht ersichtlich, warum gute Flusseisenbleche bei Winterkälte reissen sollten; wenn derartige Vorkommnisse dagewesen seien, so habe es am unrichtigen Material gelegen«.

Die Agentur deutscher Grobblech-Walzwerke G. m. b. H. Berlin W 8« antwortet durch die technische Kommission ihres Verbandes in ausführlicher Weise.

Schweisseisenbleche werden jetzt nur noch von Friedrich Krupp A.-G. in Essen und A. Borsig, Berg- und Hüttenverwaltung, Borsigwerk hergestellt. 1903 wurden in Deutschland von 78360 t Kesselbleche nur noch etwa 775 t = 0,98% aus Schweisseisen hergestellte verwendet. Die Herstellung von Schweisseisenblechen habe demnach fast aufgehört. Der etwa 70% höhere Preis der schweisseisernen Bleche gegen den der flusseisernen könne da, wo es sich um Sicherheit für Leben und Eigentum handle, nicht der eigentliche Grund für die Nichtverwendung des ersteren sein.

Dass weiches Flusseisen an Stelle des Schweisseisens im Kessel- und Kocherbau getreten sei, habe bewirkt, dass die Unglücksfälle an diesen Einrichtungen sich bedeutend verringert haben.

Vor mehr als 25 Jahren sei allerdings der Fehler gemacht worden, dass Stahlbleche von 50—60 kg/qmm Zugfestigkeit verwendet worden seien, diese hätten sich nicht bewährt. Zu gross zugelassene Spannungen und Beschädigungen des Materials bei der Verarbeitung hätten zu Betriebsstörungen und Unfällen geführt.

Mit Blechen aus weichem Flusseisen von 34—40 kg/qmm Zugfestigkeit habe man in den letzten 15—20 Jahren ganz hervorragend gute Resultate erzielt. Ein moderner Kessel- und Kocherbau sei ohne Flusseisenverwendung kaum noch denkar.

Es sei irrig, zu behaupten, seit der Verwendung des Flusseisens sei die Beschädigung der Kessel häufiger; die Statistik beweist das gerade Gegenteil. Viele Aufsätze, welche diese Frage erörterten, könnten nicht als rein sachlich gelten, da sie Leute verfasst hätten, welche die Interessen der Schweisseisenwerke vertraten und glaubten, den Rückgang der Verwendung der Schweisseisenbleche aufhalten zu können. Heute wird kein Fachmann mehr daran denken Schweisseisen zu einem Kessel zu verarbeiten. Bei Beurteilung der aus Flusseisen in den 80er Jahren hergestellten Kessel und Kocher müsse auch bedacht werden, dass damals die wenigsten Kesselschmiede wussten, wie Flusseisen bearbeitet werden musste, eine grosse Zahl der an Fluss-

Digitized by Google

eisen-Kesseln vorgekommenen Unfälle ist auf unrichtige Herstellung der Kessel zurückzuführen. Heute liegt der Fall anders. Werden Flusseisenbleche im Siemens-Martin-Ofen von guten Werken mit 34—40 kg/qmm Zugfestigkeit erzeugt, von guten Kesselschmieden verarbeitet, so ist man anzunehmen berechtigt, dass solche Kessel und Kocher eine hervorragende Betriebssicherheit und lange Lebensdauer haben werden.*)

Für die Beurteilung des Verhaltens von Flusseisen bei starken Temperaturschwankungen lassen sich am besten diejenigen Erfahrungen heranziehen, welche mit diesem Material im Dampfkesselbetriebe gemacht worden sind.

Es ist im Betriebe der Kessel aus Schweisseisenblech häufig ein Reissen infolge vorkommender Temperaturschwankungen beobachtet worden.

Das Reissen ist keineswegs eine Eigentümlichkeit des Flusseisens, dies ist wieder kürzlich durch eine in Oesterreich vorkommende Explosion eines Kochers erwiesen, der aus Flusseisen gebaut war, aber Schweisseisenlaschen hatte. Gerade diese Schweisseisenlaschen sind gerissen und haben die Explosion verursacht, während das Flusseisen sehr gut gehalten hat.

Die Möglichkeit des Reissens von Flusseisen ebenso wie beim Schweisseisen zugegeben, so sollte man solches Material verwenden, das dieser Gefahr am wenigsten ausgesetzt ist. Das ist aber unzweifelhaft dasjenige Flusseisenmaterial, welches bei Abkühlungen am wenigsten seine Struktur und Härte ändert und gleichzeitig bei Erwärmung am wenigsten an Dehnung verliert. Alle bisher angestellten Versuche, besonders auch die, welche Prof. Bach in der Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure Jg. 1904 Nr. 35 und 36 veröffentlichte, bestätigen nun, dass das weichste Flusseisen (34—40 kg Festigkeit) diesen Einflüssen am besten widersteht; hier werden also die jahrzehntelang in der Praxis gemachten Erfahrungen bestätigt.

Unzweifelhaft stellt Flusseisenblech von 34—40 kg Festigkeit das bis heute bekannte beste und betriebssicherste Material dar, welches, gute Bearbeitung und gutes Zusammenbauen vorausgesetzt, zur Herstellung von Kochern sehr geeignet erscheint. **Es kann nur solches empfohlen werden.**

Für diese gütigen und wertvollen Mitteilungen erlaubt sich Verfasser der Agentur in Berlin bestens zu danken.

Er will dem Gesagten nicht widersprechen, aber seine Bedenken sind nicht ganz gehoben. Es ist doch die Frage: »Wie verhalten sich unter Betriebsdruck stehende Schweisseisen- und Flusseisen-Bleche von der einen Seite auf 80 oder mehr Grad Celsius erwärmt, auf der anderen durch Luft weit unter 0° (sagen wir — 20 bis — 40° C) bestrichen? Verträgt Flusseisenblech solche Beanspruchung ebenso gut wie Schweisseisenblech?«

Ueber diese Frage geben auch die neuesten umfangreichen hochdankenswerten und gründlichen Untersuchungen Bachs keinen Aufschluss. Die Erfahrungen in Perlen (Schweiz 1886) und die übrigen vorn mitgeteilten Vorkommnisse mahnen zur Vorsicht.

Was den Fall in Oesterreich anlangt, so handelt es sich da wohl um das am 4. November 1901 mit einem Zellulosekocher in Podgora vorgekommene Unglück. Das Zentralblatt für die österreichisch-ungarische Papierindustrie äussert sich darüber in ihrer No. 6 vom 20. Februar 1902, S. 186/88. Das Unglück ist auf die allmähliche Lockerung des Gefüges eines

*) In gleichem Sinne sprach sich auch ein erfahrener Kesselschmied Sachsens aus.

Digitized by Google

schon von vornherein minderwertigen Materiales zurückzuführen.

Der Kocher war 1890 aus Teplitzer Flusseisenblech erbaut. Bei 4 m Durchm. und 9,7 m Gesamthöhe war der zylindrische Teil 20 mm, die beiden halbkugelförmigen Teile 23 mm stark, die Laschen waren 25 mm stark. Der Kocher war für 4½ Atm. Ueberdruck Spannung konzessioniert, er war mit 60 mm dicker Mauer und 35 mm dicker Kachelschicht (also ohne Blei) verkleidet. Der Kocher barst durch Riss einer Längslasche in der einen der (zwei) mittleren Nietreihen. (Es waren nur 2 reihige Nietreihen angewendet) Durch den in ganzer Laschenreihe entstehenden Spalt entleerte sich der seit 12 Stunden geheizte Kocher in 8—10 Minuten. Die Bruchflächen waren grobfaserig und zeigten deutlich die Richtung der Walzrichtung der Länge der Lasche nach.

Dies ist ein Fehler der Ausführung, der unbedingt vermieden werden muss. Die Laschen besonders, wenn sie aus Schweisseisen bestehen, wie die »Agentur Berlin« oben berichtet, wovon aber nichts im österreichischen Zentralblatt steht, müssen die Walzrichtung in der Quere aufweisen (also aus Blechen quer zur Walzrichtung herausgeschnitten werden). Die Mantel- und Laschenbleche waren von der Säure nicht angefressen, sondern sonst gesund. Der Verfasser schliesst hieraus, dass das Laschenblech infolge der durch inneren Druck und Ausdehnung des Mauermantels hervorgerufenen Spannung in den Nietlochverschwächungen bei falscher Walzrichtung des Bleches über seine zulässige Festigkeit (quer zur Walzrichtung) beansprucht war und einfach zerriss.

Dieser Fall liegt also ausserhalb der oben gestellten Frage und dieselbe zu beantworten wäre eine dankbare Arbeit für einen Mann der Wissenschaft oder eine der amtlichen Versuchsanstalten.

Ehe die Frage nicht zu Gunsten des Flusseisenmateriales entschieden ist, kann Verfasser nur wiederholen, dass ihm nicht bekannt ist, dass Kocher aus Schweisseisenmaterial unter ähnlichen auffälligen Erscheinungen wie in Perlen, Dexter etc. zerrissen sind und die Mahnung beifügen, dass jeder Kocherbesitzer, da nun einmal nur noch Flusseisenblechkocher zu erhalten sind, ängstlich darüber wachen sollte, dass dieselben in den Wintermonaten mit einer die Kälte abhaltenden Ummantelung versehen werden, wie das von ihm bereits 1886 an dem geplatzten und reparierten grossen Kocher geschah.

Alle Eisen- und Stahlsorten zeigen nach bisheriger Erfahrung, dass sie, einmal von einem sich nach aussen ergiessenden Strom heisser Kochflüssigkeit getroffen, schnell gelöst werden Verfasser hat nach S. 388 linke Spalte oben 4 derlei Eisenstücke untersucht, sie lösen sich, im Kocher der Wirkung der Kochlösungen direkt ausgesetzt, verhältnismässig schnell auf. Die Frage, ob sich das empfohlene Flusseisen gegen die sauren und sich stark verändernden Lösungen widerstandsfähiger erweist als Schweisseisen, bleibt aus Mangel an Versuchen für ihn noch unentschieden.

Herr Kgl. Württ. Baudirektor Professor C. Bach in Stuttgart gibt auf Grund der Mitteilung des über Kocherbleche oben Gesagten folgende schriftliche, hochwertvolle Aeusserung vom 6. Dezember 1904:

„Das Reissen oder Springen von Wandungen, wie Sie solches für Kocher besprechen, tritt auch bei Dampfkesseln auf, und zwar häufiger, als man anzunehmen pflegt: entlang den Nietlochreihen und im vollen Blech. Ich habe es auch an Kesseln aus Schweisseisenblechen festgestellt, jedoch weit weniger oft als an Kesseln aus Flusseisenblechen.

In der Mehrzahl der Fälle spielen hierbei Temperaturunterschiede eine grosse Rolle.

Zur Vermeidung des Reissens wird es sich empfehlen, zu den Kochern — eben mit Rücksicht auf die bedeutenden

Temperaturunterschiede, welche sich einstellen können — nur Feuerblech (also nicht Mantelblech) zu verwenden mit einer Zugfestigkeit von 34 bis höchstens 40 kg/qmm und einer Bruchdehnung von mindestens 25 %. Dass das Blech auch im übrigen den Anforderungen genügen muss, die an Feuerblech zu stellen sind, ist selbstverständlich.

Bei Dampfkesseln gilt es als eine unzulässige Behandlung, sie rasch abzukühlen. Ebenso wird man sich bei Kochern daran gewöhnen müssen, dass, wenn sie im Innern stark erwärmt sind, man sie aussen nicht strömender Luft von — 20° C oder gar — 40° C aussetzen darf.“

Herrn Baudirektor Bach dankt Verfasser verbindlichst für diese klare Mitteilung und empfiehlt den Kocherbestellern und Kochererbauern, sich den Rat dieses vielerfahrenen Sachkenners zunutze zu machen.

Da es nun einmal Schweisseisenbleche nicht mehr gibt, und das Flusseisen empfindlicher gegen Temperaturdifferenzen (besonders wenn Kältegrade mitspielen) ist, so bleibt nichts anderes übrig, als die aus bestgeeigneten Blechen, wie sie Bach vorschreibt, hergestellten Kocher so einzubauen, dass sie unbedingt gegen kalte Zugluft geschützt stehen, sie auch, wie schon oben vorgeschlagen, noch mit einem leicht fortnehmbaren Mantel aus Filzdecken (Kirchner) oder Lattenverschlägen (Rubricius) zu umhüllen.

Herr Bezirksingenieur Wolf sagt übrigens in der Zeitschrift des Bayerischen Dampfkessel-Revisions-Vereins Jahrgang 1903, No. 3 vom 15. Februar, S. 22/23:

»Eine der bayerischen Zellstofffabriken hat ihre Kocher auch äusserlich mit einer Schutzmasse umhüllt, um die Wärmeverluste zu vermindern und will damit gute Erfahrungen gemacht haben. Andere Fabriken halten diese Umhüllung zwar für sehr vorteilhaft, lassen sie aber doch im Interesse der Betriebssicherheit weg, weil sie befürchten, dass etwa auftretende Undichtheiten oder durchgefressene Stellen des Kochers nicht rechtzeitig entdeckt werden könnten.«

Eine lose gewebte, helle Filzdecke dürfte die Erkennung von Undichtheiten am besten zulassen. Das Austreten von Lauge würde durch Braunfärben der Decke sich sofort bemerkbar machen.

Eine praktische Anordnung und die Aufrollmöglichkeit der einzelnen Deckenstreifen wird eine zeitweise Untersuchung der äusseren Blechbeschaffenheit der Kocher erleichtern.

Blei.*)

Bleibleche und Bleirohre werden aus Weichblei hergestellt, welches beim Parkesprozess (durch Zink entsilbertes Blei) oder beim Pattinsonverfahren (pattinsoniertes Blei) hüttenmännisch gewonnen wird. Beide Bleisorten zeichnen sich durch grosse Reinheit aus.

In besonderen Fällen, in welchen die grosse Weichheit und geringe Elastizität des Bleies seiner Anwendung entgegensteht, setzt man demselben geringe Mengen Antimon, oder besser eine Bleiantimonlegierung zu.

Auch der Zusatz von Kupfer ist bei Verwendung der Bleche und Rohre in chemischen Betrieben wiederholt empfohlen worden.

In nachstehender Tabelle sind einige Analysen von Weichbleien (Handelsbleie) zusammengestellt.

Fabrikate. 1. Bleiblech.

Durch Auswalzen des im Handel vorkommenden Weichbleies erhält man das Weichbleiblech, welches wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegenüber den Säuren des Schwefels und des Chlors in der chemischen Industrie etc. sehr vielseitige Verwendung findet.

*) Verfasser verdankt viele der nachfolgenden Mitteilungen der Verwaltung der Kgl. Halsbrückner Bleiwarenfabrik in Halsbrücke, Sachsen.

Digitized by Google

Handelsblei-Analysen.

№	Verkaufs- bezw. Handelsblei	Pb %	Sb %	Cu %	Fe %	Zn %	Ag %	Bi %	
1	aus England	99,9876	0,0042	0,00[illegible]9	0,0014	0,0002	0,0005	0,0052	durch Zink entsilbert (Parkes)
2	„ Italien	99,9922	0,0020	0,0010	0,0028	0,0006	0,0005	0,0009	
3	vom Harz	99,9889	0,0063	0,0007	0,0005	0,0007	0,0005	0,0024	
4	„ Rhein	99,9879	0,0077	0,0005	0,0017	0,0005	0,0004	0,0013	
5	dgl.	99,9771	0,0045	0,0002	0,0003	0,0002	0,0005	0,0172	
6	dgl.	99,9907	0,0037	0,0007	0,0002	0,0002	0,0005	0,0040	
7	von Muldner Hütte	99,9443	0,0005	0,0009	0,0003	0,0003	0,0007	0,0530	
8	„ Halsbrücke	99,8856	0,0007	0,0795	0,0003	0,0004	0,0017	0,0318	pattinsoniert
9	„ Przibram	99,9897	0,0032	0,0012	0,0011	0,0012	0,0017	0,0019	
10	aus Amerika	99,9926	0,0013	0,0002	0,0018	0,0008	0,0002	0,0031	durch Zink entsilbert

In der Elektrotechnik und Sulfitzellstofffabrikation wird der Gewichtsersparnis wegen vielfach an Stelle des Weichbleibleches »Hartbleiblech« benutzt. Diese Blechsorte besitzt grössere Festigkeit und Elastizität als Weichblei, weshalb bei gleicher Beanspruchung dünnere und leichtere Bleche verwendet werden können. Das Hartblei besteht aus Weichblei, dem man Antimon entweder in Form einer Bleiantimonlegierung (— Antimonblei des Handels mit 15—20 % Sb —) oder als reines Metall zugesetzt hat. Das gewöhnliche Hartbleiblech enthält nur 1—2 % Antimon, doch werden auch für elektrotechnische Zwecke Bleche mit 5—6 % Antimongehalt hergestellt. Weil das Hartblei starke Neigung zum Saigern zeigt, muss auf die Herstellung der Blei-Antimonlegierung grosse Sorgfalt verwendet werden.

2. Bleirohre.

In den Handel gebracht werden Weichblei- und Hartbleirohre. Beide Sorten haben in der Zelluloseindustrie mannigfaltige Verwendung gefunden. Die Weichbleirohre werden aus gewöhnlichem Weichblei des Handels hergestellt. Als Material für die Hartbleirohre dient ebenfalls Weichblei, dem man 10 % bez 15 % Antimonblei (15—20 % Sb) zugesetzt hat, sodass der Antimongehalt 1—2 % bez. 2—3 % Sb beträgt. Das sonst wenig elastische Weichblei wird durch einen kleinen Antimonzusatz elastisch; deshalb eignen sich Hartbleirohre zu Dampfleitungszwecken viel besser als Weichbleirohre, denn vermöge seiner grösseren Elastizität nimmt es seine frühere Gestalt beim Erkalten wieder an. Hartbleirohre besitzen aber auch eine grössere absolute Festigkeit als Weichbleirohre, weshalb sie die Anwendung geringerer Wandstärken vertragen.

Die Halsbrückner Bleiwarenfabrik, welche die Hartbleirohre überhaupt zuerst eingeführt hat, bringt dieselben unter der Bezeichnung 10 prozentiges bez. 15 prozentiges Hartbleirohr in den Handel, d. h Hartbleirohr mit 10 bez. 15 % Antimonbleizusatz. Die Bleiindustrie-Aktiengesellschaft vorm. Jung & Lindig bezeichnet dieselben Rohrsorten mit »Hartbleirohr der Normalhärte« bezw. »Extra-Härte«. Der Antimongehalt dieser Marken beträgt ebenfalls 1—2 % bez. 2—3 %.

Digitized by Google

Hartbleirohre mit noch höherem Antimongehalt herzustellen, ist schwierig. Versuchsweise wurde in Halsbrücke ein Rohr mit 5—6 % Antimon gepresst. Dasselbe war aber so hart, dass seine Weiterverarbeitung nur einem sehr geübten Löter gelang. Für Rohre empfiehlt es sich daher nicht, den Antimonzusatz über 3 % zu steigern In der Zellulose-Industrie werden beide Sorten Hartbleirohr besonders zur Herstellung von Heizschlangen verwendet.

Widerstandsfähigkeit des Bleies, des Bleibleches und des Bleirohres gegen mechanische und chemische Einwirkungen.

Vielfach werden an die Widerstandsfähigkeit des Bleies sowohl in mechanischer als auch in chemischer Hinsicht zu grosse Anforderungen gestellt, wodurch eine vorzeitige Zerstörung desselben herbeigeführt wird. Man berücksichtigt eben nicht, dass der hohen Widerstandsfähigkeit des Bleies namentlich gegen Schwefelsäure infolge seiner Weichheit und leichten Schmelzbarkeit gewisse Grenzen gezogen sind (Junge, Sächs. Jahrbuch f. Berg- und Hüttenwesen 1895).

Die Zugfestigkeit des Weich- und Hartbleies vermindert sich bedeutend mit zunehmender Temperatur und längerer Einwirkung derselben.

Für Weichblei wird die Zugfestigkeit bei 15° C zu 130 kg und für Hartblei zu 300 kg für das Quadratzentimeter angegeben.

Im Jahre 1887 hat Professor Bauschinger in München auf Veranlassung der Verwaltung der Halsbrückner Bleiwarenfabrik Zerreissungs- und Zerplatzungsversuche mit Hartblei (ca 2 % Sb) bei höherer Temperatur angestellt. Das Ergebnis derselben war folgendes:

Die Zugfestigkeit betrug:

bei:	15	121	134	144	152° C
	300	177	151	132	117 kg/qcm.

Weichblei besitzt bei 152° C noch ca 70 kg pro qcm Zugfestigkeit. Die Zugfestigkeit des Hartbleies nimmt hiernach, wahrscheinlich infolge seiner leichteren Schmelzbarkeit bei höheren Temperaturen, schneller ab als diejenige des Weichbleies. Trotzdem besitzt dasselbe innerhalb der Temperaturen, welche für die Praxis in Betracht kommen (15° bis 152°) eine wesentlich grössere Widerstandsfähigkeit gegen Zug.

Um den Einfluss der längeren Einwirkung von Druck und höherer Temperatur festzustellen, wurden entsprechende Versuche mit Hartbleirohr ausgeführt, welches 5 Monate lang einem Dampfdruck von 2½ Atmosphären ausgesetzt gewesen war.

Die Zugfestigkeit betrug:

bei:	22	121	134	144	152° C
	230	111	91	73	65 kg/qcm.

Die Abnahme der Zugfestigkeit durch die längere Einwirkung von Druck bei höherer Temperatur ist mithin ganz beträchtlich.

Bezüglich der Widerstandsfähigkeit des Bleies gegen chemische Einwirkungen gehen die Ansichten noch weit auseinander.

Eine ausgedehnte Untersuchung über die Wirkung der Schwefelsäure auf Blei ist von G. Lunge und Ernst Schmid ausgeführt worden (G. Lunge, Handbuch der Soda-Industrie 3. Auflage 1. Bd. S. 176 u f.; Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 642). Die hauptsächlichsten Resultate sind folgende:

1. In der Wärme ist in allen Fällen das reinste Blei am widerstandsfähigsten. In der Kälte verhält sich Blei mit 0,2 % Sb unbedeutend besser als das reinste Blei.

2. Von 2 Sorten »Weichblei« ist das reinere auch das bessere; namentlich scheint auch ein geringer Wismutgehalt schon schädlich zu sein.

Hierzu ist zu bemerken, dass nach Junge (Sächs. Jahrbuch f. d. Berg- und Hüttenwesen f. 1895) „Bleistreifen mit 0,2 % Bi, welche fast ein Jahr lang der

Digitized by Google

Einwirkung von 60grädiger Schwefelsäure bei Kammertemperatur ausgesetzt waren, keine auffälligen Erscheinungen, insbesondere keinen wesentlichen Gewichtsverlust aufwiesen.

3. Blei mit bis 0,2% Kupfergehalt wird in der Kälte von konzentrierter reiner Säure stärker angegriffen als reines Blei; in Temperaturen von 200 bis 300° C dagegen schützt ein geringer Kupfergehalt das Blei vor der plötzlichen Auflösung.

Pattinsoniertes Blei der Halsbrückner Hütte wurde wiederholt in 66grädiger Schwefelsäure längere Zeit bis auf 280° C erhitzt. Die Gewichtsabnahme betrug höchstens 4—5%, während andere Bleie, die nach Parkes entsilbert worden waren, sich nach kurzer Zeit völlig auflösten.

4. Für Schwefelsäurekammern, Türme, Reservoire, Rohrleitungen und alle anderen Fälle, in denen die Temperatur nur bis zu mässiger Höhe steigen kann, ist das reinste Weichblei allen übrigen Bleisorten unbedingt vorzuziehen. Ein höherer Gehalt an Antimon schädigt fast immer, nur ausgenommen sind natürlich die Fälle, wo man dem Blei grössere Härte geben will. Für ganz hohe Temperaturen, z. B. bei Konzentrationspfannen, ist ein Zusatz von Kupfer vorteilhaft.

5. Starke Salpetersäure greift in der Kälte Blei wenig, schwache Säure dagegen sehr an. Gemische von konzentrierter Schwefelsäure und starker Salpetersäure wirken auf Blei äusserst wenig ein.

Zur Feststellung des Einflusses, welchen die Nebenbestandteile auf die Widerstandsfähigkeit des Bleies namentlich gegen die Einwirkung von Säuren ausüben, sind viele Versuche angestellt worden und zwar meist in der Weise, dass man kleine, genau gewogene Plättchen des betreffenden Materials bei verschiedenen Temperaturen, bei Luftzutritt oder -abschluss u. s. w. der Einwirkung von Säuren aussetzt.

Aus der festgestellten Gewichtsabnahme wird dann auf die Güte des verwendeten Bleies geschlossen. Diesen Untersuchungen haften meist folgende Mängel an:

1) Die Menge des verwendeten Probematerials ist zu gering,
2) die Dauer der Versuche wird zu kurz bemessen und
3) die physikalische Beschaffenheit der Oberfläche des betreffenden Objektes findet zu wenig Berücksichtigung.

Letzterer Punkt ist in vielen Fällen von grosser Wichtigkeit.

Nach Junge (Sächs. Jahrbuch f. d. Berg- und Hüttenwesen 1895) ziehen manche Schwefelsäurefabrikanten das pattinsonierte Weichblei dem parkesierten vor. In England wird z. B. für diese Zwecke ausschliesslich das nach Pattinson entsilberte Blei verwendet. In Deutschland wird nur noch in der Halsbrückner Schmelzhütte pattinsoniertes Weichblei gewonnen.

Bezüglich des Verhaltens des Bleies gegen Salzsäure und Chlor hat man die Erfahrung gemacht, dass in den meisten Fällen reines Blei sich besser bewährt als Hartblei. Ausnahmen hiervon sind jedoch auch beobachtet worden. Von grossem Einflusse auf die Haltbarkeit des Bleies dürfte das angewendete Betriebsverfahren sein.

In der Papierfabrik zu Weissenborn hielten (nach Angaben von Dr. Hiller) Holländerhauben aus Hartblei viele Jahre lang, während Hauben aus Weichbleiblech wenig über 1 Jahr den Einwirkungen des Chlors widerstanden. In Gewebebleichereien dagegen empfiehlt es sich, die Vakuumapparate mit Weichbleiblech auszulegen, weil hier das Hartblei sehr bald zerfressen wird.

Einen Begriff von der grossen Widerstandsfähigkeit des Hartbleies und Weichbleies gegen unsere Sulfitlösungen erhält man bei Vergleichung der S. 388 mitgeteilten Versuche.

Digitized by Google

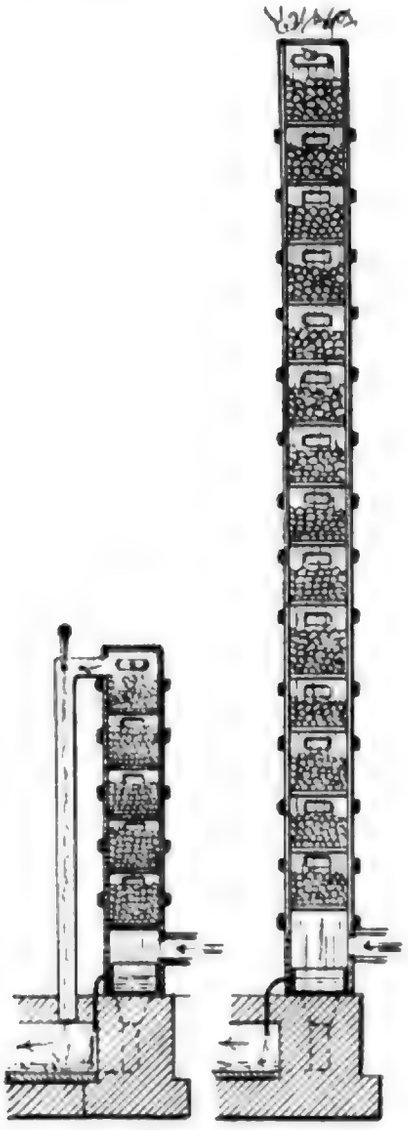


Fig123. Fig. 124
Die Koch-Moldenhauer-Türme 1869.

das Hinschwinden des kohlensauren Kalkes zum Ueberflusse beweist.

Man erkennt aus Fig. 123 die 6 übereinanderliegenden Kammern, von welchen die oberen 5 auf Rosten die aufgeschichteten Kalksteine enthalten; unten rechts treten die Herdgase durch ein weites Rohr ein, durchstreichen die 5 Kammern mit den Kalksteinen, welche von oben durch den angedeuteten Schaukeltrog mit Wasser benetzt werden. Oben links seitlich schliesst mit Krümmer das Absaugrohr an und ist die Rohrleitung mit Einspritzöffnung und der im vertikalen Rohr niederfallende Wasserstrahl angedeutet. In einem unterirdischen Kanal werden die Turmlösung aus dem Bleigefäss durch ein Ablaufrohr gleichmässig mit dem Spritzwasser verdünnt und die überschüssigen von der schwefligen Säure etc. befreiten Abgase abgeführt.

Fig. 124 stellt den wesentlich höheren Turm dar, der mit natürlichem Luftzuge gearbeitet haben soll.

Es mag an dieser Stelle erwähnt werden, dass A. K. Eaton unterm 20. Oktober 1871 das amerikanische Patent 119 224 auf Herstellung von Zellstoff unter Anwendung einer Lösung von schwefligsaurem Natron ($Na_2 SO_3$) nahm. Im kleinen will man auch beim Aufschluss von Holz auf vorzügliche Resultate mit dieser Lösung gekommen sein, im grossen hat sich dieses Verfahren aber nicht eingeführt.

W. Schacht, Weissenfels, schreibt dem $Na_2 SO_3$-Gehalte seiner neuen Kochlauge (s. vorn Seite 285) die günstige Wirkung einer guten Lösung der Inkrusten des Strohes zu.

Auch auf eine dem Sulfitzellstoff-Fabrikanten bekannte und im Abschnitt „Chemikalien und Lösungen" S. 116/117 u. S. 121 behandelte Sache sei in diesem geschichtlichen Teile noch eingegangen.

Tilghman hat in seinen Patenten ausgesprochen, dass an die Stelle von Kalk Magnesia treten könne. Die meisten Kalksteine enthalten weniger oder mehr Magnesia, die sog. Dolomite der Zechsteinformation enthalten bis über 20 % Magnesia (Mg O) bei etwa 30 % Kalk (Ca O). Magnesit besteht in der Hauptsache aus kohlensaurer Magnesia.

Ich wiederhole die Zusammensetzung der Lösungen von S. 121, die unter Verwendung der drei Gesteinsarten entstehen:

vorausgesetzt reiner kohlensaurer Kalk
$$Ca (H SO_3)_2 + H_2 O$$

„ Dolomit: $\frac{a}{n}[Ca (H SO_3)_2]$
$$+ \frac{b}{n} [Mg (H SO_3)_2] + H_2 O$$
wo $a + b = n$.

„ reine kohlensaure Magnesia
$$Mg (H SO_3)_2 + H_2O.$$

Der Effekt aller drei Lösungen bei Herstellung von Sulfitstoff aus Holz ist beinahe der gleiche, nur ist zu bemerken, dass der Aufschliessungsprozess mittelst

Digitized by Google

einer Lösung, die nur doppeltschwefligsaure Magnesia oder zum Teil doppeltschwefligsaure Magnesia enthält, flotter von statten geht, und dass nicht so leicht eine Verkalkung oder Verkrustung der Mineralien eintritt, indem das Monosulfit der Magnesia im Gegensatze zu dem des Kalkes löslich ist. Wer also Magnesit oder Dolomit billig zur Verfügung hat, wird sich als Fabrikant lieber dieser Mineralien bedienen*), da sie ihm wirtschaftliche und fabrikatorische Vorteile bieten.

Nach einem österreichischen Patent setzen Dr. V. B. Drewsen und L. J. Dorenfeldt der Calciumbisulfitlösung Natriumsulfat zu; es entsteht aus einem Teil des Kalkgehaltes Gyps, der ausfällt und Natriumbisulfit. Man erhält dadurch eine Calcium-Natrium-Bisulfitlösung, welche bei der Kochung von Holz einen vorzüglichen, leicht bleichbaren Sulfitzellstoff ergeben soll.

Von einer Anwendung im grossen ist dem Verfasser nichts bekannt geworden.

Auf die Türme zur Lösungsbereitung zurückkehrend, so hat der in sehr vielen Ausführungen heute noch betriebene Mitscherlich-Turm gegen den vorbeschriebenen Koch-Moldenhauer-Turm eine volle Füllung auf ganzer Höhe ohne Zwischenroste und ein ⌐ förmiges Gaskühlrohr, wie es allerdings schon lange vorher in Leuchtgasfabriken zu Kühlzwecken angewendet war. Mitscherlich kann beanspruchen, schon Ende der 70er Jahre diese glückliche Kombination bekannter Einrichtungen für Herstellung tauglicher Sulfitlaugen zu stande gebracht zu haben. Ein Recht, andere Turmanlagen zur Herstellung der Lösungen in von Mitscherlich abweichenden Anordnungen zu verbieten, kann nicht zugestanden werden.

Turmanlagen sind später mit verschiedenen mehr oder weniger wichtigen Aenderungen, wie weiter unten noch an einigen Beispielen gezeigt werden soll, ausgeführt. Auch der Chemiker Dr. Karl Kellner hat verschiedene Turm-Konstruktionen vorgeschlagen.

In Konstruktions-, Betriebs- und Wirkungsweise ganz verschieden sind aber schon Dr. Kellners neben- oder übereinander angeordnete Bottiche, die zum Teil mit Kalkstein und Wasser gefüllt und durch Rohrleitungen derart miteinander verbunden sind, dass das Schwefligsäuregas und Wasser, resp. Lösung im Gegenstrome zirkulieren bis zur genügenden Konzentration letzterer. Es sind hier Saug- oder Druckpumpen für das Gas, bei Nebeneinanderstellen der Bottiche auch Pumpen für die Lösungen erforderlich.

Diese Lösungsherstellungseinrichtung hat dafür den schätzbaren Vorteil, von Wind und Wetter, unter denen der Turmbetrieb Störungen ausgesetzt ist, frei zu sein.

Die Sulfitlösungsbereitung mit Kalkmilch in Bottichen ist 13. April 1883 Isaac S. Mc Dougall in England, später auch in Amerika unter Nr. 311 595 patentiert.

Mc Dougall hat 3 nebeneinander stehende Bottiche mit Rührwerken.

Gleichzeitig oder vor Mc Dougall hat auch der mehrerwähnte Dr. K. Kellner Sulfitlaugen in Bottichen mit Rührern, von denen aber je 2 übereinander stehen, mittels Kalkmilch hergestellt.

*) Aus dem Umstande, dass Ekman in Bergvik 1874 Magnesit zur Verfügung hatte und verwendete, sucht nun neuerdings Prof. Dr. F. Fittica in seiner 1902 bei S. Hirzel-Leipzig erschienenen sog. „Geschichte der Sulfitzellstofffabrikation" einen Unterschied zwischen dem Ekman- und dem Mitscherlich-Verfahren abzuleiten. Er will dadurch die Priorität Ekmans als erster Sulfitzellstofffabrikant der Welt, die vom Verfasser im Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1900 S. 2152/3 deutlich nachgewiesen war, zurückdrängen. Nun darüber kann der Herr Professor der Geschichte der Chemie in Marburg beruhigt sein, der akademisch und praktisch im Fach gebildete Chemiker Ekman in Bergvik hat, ehe er Magnesit dauernd anwendete, so gut mit Calcium- wie mit Magnesium-Sulfitlaugen gekocht. Er wusste nur den Vorteil der Magnesium-Sulfitlaugen zu würdigen. Dem Geschichtsforscher und dem Sulfitzellstoff-Fabrikanten genügt zu wissen, dass Ekman sowohl wie Mitscherlich Sulfitzellstoff erzeugten, und dass Ekman der erste war, der es in regelmässigem Fabriksbetriebe fertig brachte.

Digitized by Google

Dr. A. Frank-Charlottenburg und Kommerzienrat M. Behrend verwenden ebenfalls Kalkmilch zur Lösungsbereitung.

In Schweden dürfte der Papiermacher W. Flodquist in Mölndal b. Gothenburg der erste gewesen sein, der ein sogen. Kammersystem mit 10 gemauerten Kammern ausbildete. Die Kammern sind, zu $^3/_4$ mit Kalkmilch gefüllt, hermetisch verschlossen und es wird durch Saugung so lange schweflige Säure mittelst entsprechender Rohrleitungen durch die Kammern geschickt, bis eine 5° Bé starke Lösung entstanden ist. Prof. Dr. P. Klason-Stockholm hält dieses Kammersystem für das einzige System, welches sich dauernd lebensfähig erweisen dürfte.*)

Dieser Ansicht Klasons werden nicht alle Fachleute zustimmen.

In Amerika sind sowohl die Türme, wie die Bottich- und Kammerbetriebe für Lösungsherstellung im Gebrauch und bietet sich in der Folge Gelegenheit, auf Verbesserungen und Unterschiede einzugehen.

Neuerdings ist von Prof. Dr. A. Harpf-Pribram „Die Erzeugung von Holzschliff und Zellstoff. Wien 1901. Verlag Moritz Perles, Wien" S. 37 wieder darauf hingewiesen, dass es wesentlich einfacher, aber auch kostspieliger für den Fabrikanten ist, wenn er das zu Flüssigkeit verdichtete Schwefeldioxyd fertig kaufe, dasselbe vergase und in einen Kalkmilchbottich einströmen lasse.

In seinem Werke „Flüssiges Schwefeldioxyd. 1900. Stuttgart, Verlag von Ferd. Enke", S. 101**) sagt Harpf:

„Wenn eine Zellstofffabrik mit Schwierigkeiten beim Laugenbetrieb zu kämpfen hat, oder wenn die Kochlauge im Kocher durch zu starkes Abgasen zu sehr geschwächt sein sollte, vielleicht auch, um beim sog. „Ueberkochen" eines Kochers den vergipsten Stoff, wenn möglich, noch zu retten, wird das flüssige Schwefeldioxyd als einfachstes und raschestes Aushilfsmittel jedenfalls immer willkommen sein."

Harpf meint damit, dass diese Anwendung des flüssigen Schwefeldioxydes als nur ausnahmsweises Hilfsmittel für den Sulfitstofffabrikanten keineswegs von der Hand zu weisen sei.

Angeführt sei noch, dass mit Tilghman anfangend viele Förderer der Sulfitzellstofffabrikation ein Augenmerk auf die Wiedergewinnung der schwefligen Säure gerichtet haben; wie wichtig dieselbe ist, sagt Harpf in genanntem letzten Werke S. 101: „Nach den Betriebsergebnissen der Cellulosefabrik Moldaumühl bei Kienberg, Böhmen, stammen 37 % des dort in der fertigen Kochlauge wirklich enthaltenen Schwefels aus den Abgasen, 63 % werden durch Verbrennen frischen Schwefels erzeugt".

Herr Dr. Hiller-Schindlerswerk gibt dem Verfasser nach täglichen genauen Bestimmungen der Sulfitlösungen einer kleinen Sulfitzellstofffabrik im Jahre 1897 folgende Aufstellung:

Die Sulfitlaugen enthielten	286706 kg Schwefel
Zur Darstellung derselben waren nur	198094 kg frischer Schwefel

aufgewendet.

Es waren also	88612 kg Schwefel

zurückgewonnen.

Von einer Kochung Zellstoff (ca. 2500 kg tr. Stoff) wurden ungefähr 8 cbm Lösung, im Durchschnitt 36 g SO_2 pr. Liter (durch Titration mit Jod bestimmt) enthaltend, in kochfertigem Zustande zurückgewonnen, und da 24 cbm pro Kochung aufgewendet wurden, so gewann man etwa $^1/_3$ der zum Kochen benutzten Lösung zurück.

Die zugehörige Anlage bestand aus drei Schlangenkühlapparaten, hinter welche ein grösseres Gefäss zur Trennung der Kondensflüssigkeit und der Gase geschaltet war. Erstere lief direkt in das Lösungs-Bassin, letztere wurden in einen Sulfitlösungs-Turm geleitet und wieder absorbiert, also auch wiedergewonnen.

*) Wochenblatt für Papierfabrikation, Jg. 1900, S. 2247.

**) Diese wertvolle Arbeit Harpfs ist als Teil der bekannten Ahren's Sammlung und als Separatwerk erschienen. Zu ersterer deckt sich S. 335 mit S. 101 letzterer.

Digitized by Google

XVI. Tabelle des Prozentgehalts der Lösungen von schwefliger Säure (richtiger Schwefeldioxyd SO_2) bei verschiedenen spezifischen Gewichten

Lfd. Nro.	Spezif. Gewicht.	Grad Bé.	Nach Scott Wagners Jahresbericht 1871 S. 219 Prozent SO_2	Nach Giles & Shearer Journ. Soc. Chem. Ind. 1885 p. 503 Prozent SO_2	Temperatur der Lösung ° C.
1	1,0028		0,5	—	
2	1,0051		—	0,99	
3	1,0056		1,0	—	
4	1,0085	1,007 = 1	1,5	—	
5	1,0102		—	2,05	
6	1,0113		2,0	—	
7	1,0141		2,5	—	
8	1,0148	~ 2	—	2,87	
9	1,0168		3,0	—	
10	1,0194		3,5	—	
11	1,0204		—	4,04	
12	1,0221		4,0	—	
13	1,0248	~ 3	4,5	—	
14	1,0252		—	4,99	
15	1,0275		5,0	—	
16	1,0297		—	5,89	15,5
17	1,0302	~ 4	5,5	—	
18	1,0328		6,0	—	
19	1,0353		6,5	7,01	
20	1,0377		7,0	—	
21	1,0399	~ 5	—	8,08	
22	1,0401		7,5	—	
23	1,0426		8,0	—	
24	1,0438		—	8,68	
25	1,0450		8,5	—	
26	1,0474	= 6	9,0	—	
27	1,0492		—	9,80	
28	1,0497		9,5	—	
29	1,0520		10,0	—	
30	1,0541	= 7	—	10,75	
31	1,0597		—	11,65	12,5
32	1,0668	~ 8 ~ 9	—	13,09	11,0

Schwefeldioxyd (Schweflige Säure). (SO_2).

Schwefeldioxyd ist das Schwefligsäureanhydrid.

Es ist ein Gas, welches 2,234mal schwerer ist als die Luft. (Harpf setzt bei Annahme des spez. Gew. der Luft = 1 das spez Gew. von SO_2 = 2,25, das der CO_2 = 1,53, für spätere Turmberechnungen.)

Schweflige Säure ist also das Hydrat von SO_2 und wird geschrieben H_2SO_3. In den Kochflüssigkeiten und in wässerigen

Tabelle XVII, Gehalt der Sulfitlösungen an SO_2 nach Prof. Dr. A. Harpf 1892.

	°Bé	% Ges. SO_2	% freie SO_2	% geb. SO_2	Auf 100 Teile Gesamt. SO_2: frei SO_2	geb. SO_2
Mitscherlichturm-Lösungen	3½	2.183	1,421	0,762	65	35
	3¾	2.288	1,490	0,798	65	35
	4	2,483	1,572	0,911	63	37
	4¼	2,634	1,668	0,966	63,5	36,5
	4½	2,807	1,734	1,073	62	38
	4¾	2,917	1,787	1,130	61	39
	5	3,135	1,971	1,164	63	37
	5¼	3,264	2,047	1,217	63	37
	5½	3,468	2,092	1,376	60	40
	5¾	3,591	2,122	1,469	59	41
	6	3,784	2,306	1,478	61	39
	6¼	3,959	2 368	1,591	60	40
	6 ½	4,186	2,576	1,610	61,5	38,5
	6¾	4,309	2,666	1,643	62	38
	7	4,543	2,850	1,693	63	37
				Mittel	62,13	37,87
Bottich-Lösungen.	3	1,826	1,128	0,698	62	38
	3¼	1,976	1,200	0,776	61	39
	3½	2,086	1.289	0,797	62	38
	3¾	2,341	1,426	0,915	61	39
	4	2,404	1,457	0,947	60,5	39,5
	4¼	2,630	1,624	1,006	62	38
	4½	2,792	1,755	1,037	63	37
	4¾	2,914	1.823	1,121	62	38
	5	3,064	1,872	1,192	61	39
	5¼	3,193	1,982	1,211	62	38
	5½	3,485	2,138	1,347	61	39
	5¾	3,616	2,144	1 472	59	41
	6	3,816	2,251	1,565	59	41
				Mittel	61,2	38,8

Lösungen kommt nur letzteres vor, sei es als freie Säure, oder in unseren Kochflüssigkeiten als Monosulfit oder Bisulfit, z. B. Calciummonosulfit $CaSO_3$ oder Calciumbisulfit $CaSO_3 + H_2SO_3 = Ca(HSO_3)_2$. Man bestimmt in der Technik immer den Schwefeldioxyd-Gehalt der Lösungen und verwechselt Schwefeldioxyd und schweflige Säure, indem man SO_2 immer schweflige Säure nennt.

Nach Carius enthält:

1 Volumteil einer mit Schwefeldioxyd gesättigten wässerigen Lösung

bei 0°C 68,861 Volumenteile SO_2
„ 10°C 51,383 „ „
„ 15°C 43,564 „ „
bei 20°C 36,203 „ SO_2

Nach Bunsen & Schönfeld ist das spez. Gew. der mit SO_2 gesättigten Lösung

bei 0°C = 1,06091
„ 10°C = 1,05472
„ 20°C = 1,02386

Nach Giles & Shearer ist das spez. Gew. einer mit SO_2 gesättigten Lösung bei 15,5°C Temperatur 1,0541.

Tabelle XVI gibt den Prozentgehalt an SO_2 von wässerigen Lösungen nach ihren spezifischen Gewichten geordnet auf Grund genauer Feststellungen von Scott, sowie Giles & Shearer.

Man lese Teil II E dieses Werkes, Seite 133/34 und III B und C, Seite 113/27 a. a.

Digitized by Google

Der Professor Dr. A. Harpf hat in seiner Dissertations-Arbeit 1892 Stuttgart*) in nebenstehender Tabelle XVII, S. 294 aus einigen hundert Analysenresultaten die Mittelwerte von Turm- und Bottichlösungen bekannt gegeben, aus denen hervorgeht, dass mit dem steigenden spezifischen Gewichte ein ziemlich gleichmässiges Ansteigen des Gehaltes an Gesamt-, freier und gebundener SO_2 verbunden ist.

Ein Teil der Tabelle ist mit gütiger Erlaubnis des Verfassers Seite 294 abgedruckt.

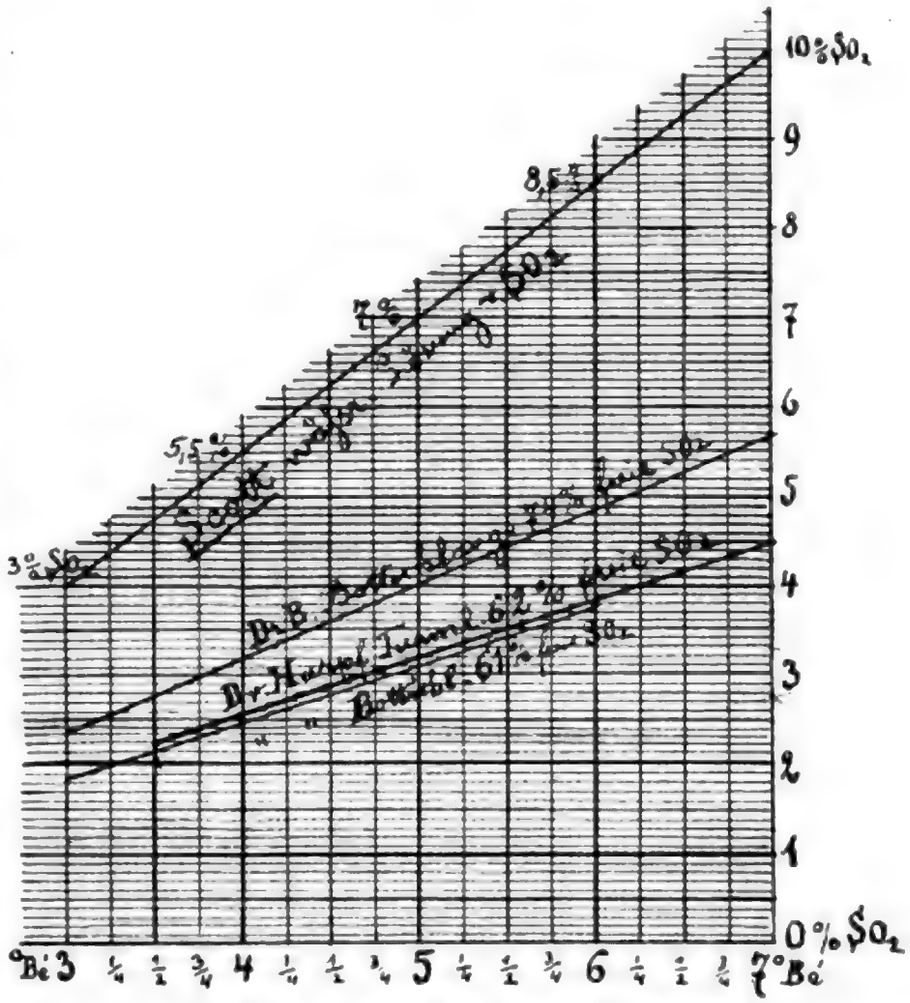


Fig. 125. Einfluss des SO_2- und CaO-Gehaltes auf das spezif. Gew. der Lösungen.

Nach diesen Tabellen erweisen sich die Turmlösungen als an freier SO_2 reicher als die Bottichlaugen, indessen ist das keineswegs als Regel hinzustellen, Verfasser hatte Gelegenheit mit Mitscherlichturmlösungen gut zu kochen, die wesentlich ärmer an freier SO_2 waren, andrerseits kennt er Bottich-Lösungen, die wesentlich reicher an freier SO_2 waren, als von Harpf in dieser Tabelle festgestellt.

Nach einer Reihe Untersuchungen des Dr. B., die dem Verfasser als gerichtlichem Gutachter zur Verfügung standen, lässt sich in einer Bottichbatterie unter bestimmten Voraussetzungen der Prozentsatz freier SO_2 vom Gesamt-SO_2-Gehalte der Bisulfitlösungen 74% bis 75% erreichen.

Trägt man nach Tabellen XVI—XVII in Fig. 125 die Spindelungen nach Bé horizontal und die Gesamt-SO_2-Gehalte nach Skott, Dr. B. und Dr. Harpf vertikal auf, so erkennt man bei Berücksichtigung, dass es sich hier um wässerige SO_2-Lösung und sonst um Calciumbisulfitlösungen handelt, welchen Einfluss der Kalkgehalt der Lösungen auf das spezifische Gewicht derselben hat.

Gesteht man dem Satze Harpfs:*)

»Die eigentliche genaue chemische Zusammensetzung, insbesondere der Gehalt an Kalk und Magnesia, sind für den Betrieb nicht von allzugrosser Bedeutung. Für die Kochung ist im wesentlichen ein gewisser möglichst hoher Gehalt an Gesamt-SO_2 von Wichtigkeit; die grössere oder geringere Menge von freier schwefliger Säure kann dabei, wie ich mich in meiner Praxis zu überzeugen Gelegenheit hatte, erst in Bezug auf die nachherige Weisse des Stoffes von Bedeutung sein.«

*) Druck der Union Deutsche Verlagsanstalt.

*) Inaugural-Dissertation S. 26.

Digitized by Google

bis zu gewissen Grenzen volle Berechtigung zu, so ergibt doch das beigefügte Bild, dass jedes Prozent an freier SO_2 Unterschied bei der Spindelung oder der Bestimmung des spezifischen Gewichtes von grossem Einfluss auf den Gehalt an Gesamt-SO_2 ist und dass, wenn man, wie Mitscherlich es lehrte, die Lösungsstärke nur nach der Spindelung beurteilt, man zu grosser Unsicherheit in der Führung des Kochprozesses kommen muss, oder mit anderen Worten, wenn der Gehalt an freier SO_2 in der Lösung wechselt und die Spindel einen sicheren Schluss auf den Gesamt-SO_2-Gehalt nun einmal nicht zulässt, muss ein verschiedener Ausfall des resultierenden Stoffes selbstverständlich eintreten. Eine sichere Führung des Kochprozesses war demnach erst den Fabrikanten möglich, die auf Grund chemischer Untersuchungen dem Gesamt-SO_2-Gehalt der Lösungen genaue Rechnung trugen.

O. Vogel-Zell berichtete dem Verfasser, dass er der Erste war, der dies 1880/81 erkannt hatte, und schreibt der jedesmaligen genauen Untersuchung seiner Kochlösungen den Vorteil zu, dass er in Zell i. W. nie eine Fehlkochung hatte.

Die Darstellung des Schwefeldioxydes.

Der Schwefel-Verbrennungsofen Taf. 126, Fig. 1—3, Seite 297, stellt eine leicht zu bedienende, zufriedenstellend arbeitende Einrichtung dar, um raffinirten sicilianischen Schwefel I. oder II. Sorte unter Zutritt genügender Luftmengen und Einhaltung nicht zu hoher Temperatur zu verbrennen; es bildet sich dabei das Schwefeldioxyd.

Wie Harpf*) angibt, schmilzt Schwefel nach Brodie bei 114,5° C, entzündet sich nach Dalton bei 260° C und siedet nach Regnault bei 448,4° C. Die Verflüchtigung des Schwefels tritt schon bei viel niederer Temperatur als der letzten ein. Der Schwefelofen sollte daher womöglich gekühlt werden, was durch hohle Seitenwände mittelst Luft und Ersetzung der oberen Gussplatte durch ein Kaltwasserreservoir, in welches kaltes Wasser ein- und warmes Wasser austritt, geschehen könnte. Jedenfalls sollte die Temperatur des Raumes über der inneren Brennpfanne nicht wesentlich über 260° C steigen, um eine Sublimation des Schwefels zu vermeiden.

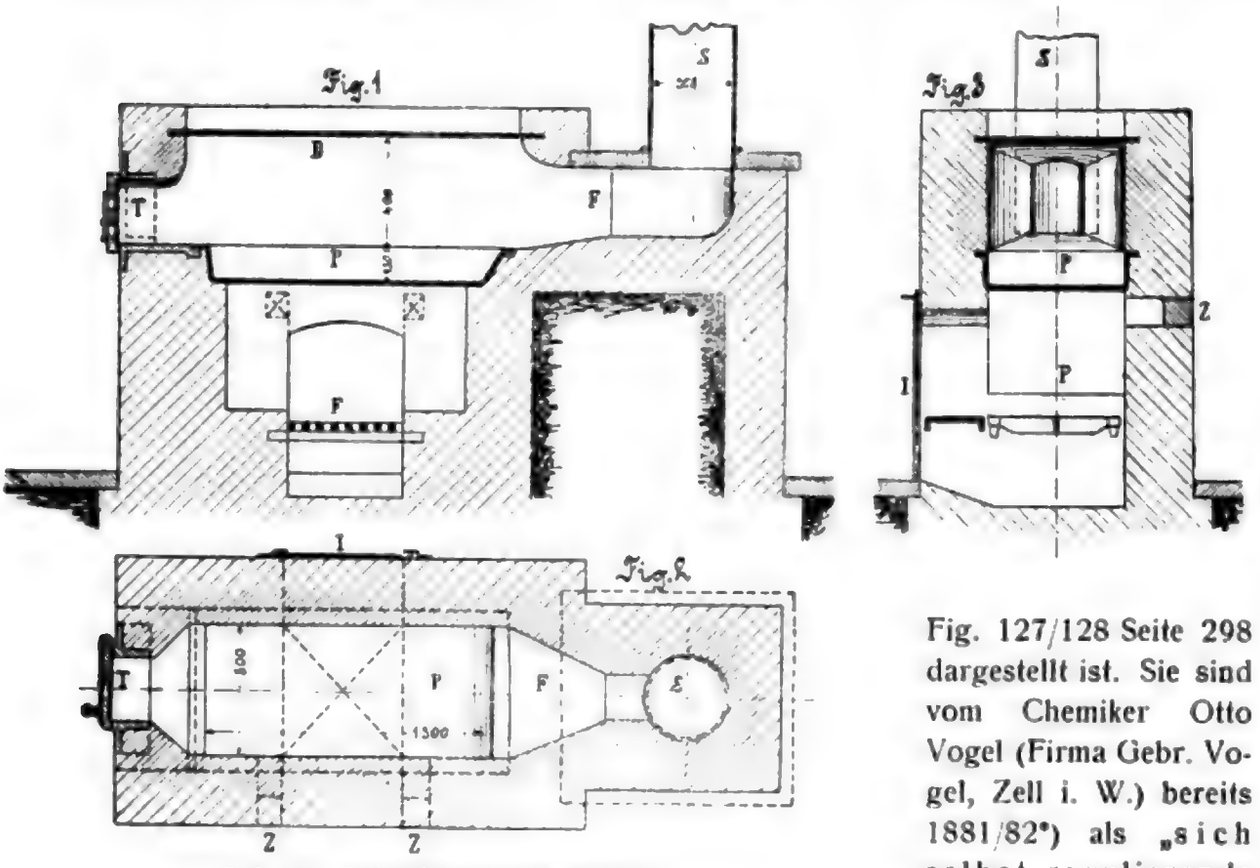
Bekanntlich bilden sich beim Verbrennen von Schwefel neben Schwefeldioxyd (SO_2) geringe Mengen Schwefeltrioxyd (SO_3), die aber selten störend empfunden werden. Die sich bildenden Mengen können auch durch geeignete Kühleinrichtungen für das Gas an das sich bildende Kondensationswasser gebunden mit diesem abgeführt oder von kaltem Waschwasser aufgenommen werden, falls man eine Waschung der Gase vornimmt.

Der Ofen, Taf. 126, dessen Arbeit Verfasser während drei Jahren im Betrieb beobachtete, war ohne besondere Kühleinrichtungen geeignet, 17—23 kg Schwefel zu verbrennen, seine Pfanne P war 1,3 m lang, 0,5 m breit, 0,13 m tief. Das Einfüllen des Schwefels geschah durch die Tür T über die Schürplatte hinweg. Die Luftzuführung war durch Schieberöffnungen in der sonst dicht schliessenden Tür regulierbar, ausserdem befand sich in der Ofentür eine Schauöffnung zur Beobachtung des Verbrennungsvorganges auf der Pfanne. Zum ersten Anheizen (Schmelzen des Schwefels) wurde ein Raum im Fusse des Ofens benutzt, der mit einem Rost für Holzfeuerung, grosser Seitenöffnung und Zuglöchern versehen war. Die sich bildenden Schwefeldioxydgase treten durch einen sich allmählich verengenden Fuchs in das direkt sich anschliessende vertikale Kühlrohr, welches die Fortleitung des Gases übernahm.

Der Ofen und alle Zufuhr wurde nebenher von dem Manne besorgt, dem noch die Ueberwachung des Betriebes und die

*) Dinglers polyt. Journal 1867 Heft 7 u. 8 Porak-Apparat.

Digitized by Google



Taf. 126. Schwefelverbrennungsofen.
Längs-, Quer- und Grundrißschnitte.

Bedienung eines Lösungsbereitungsturmes oblag. Widrige Winde und hohe Lufttemperatur verursachten ein Zurückgehen der Leistung dieses Ofens, doch sind wirkliche Störungen im regelmäßigen Betriebe kaum vorgekommen.

Verfasser verbrauchte Ende der 80er Jahre für eine Kochung (10000 kg tr. ged. Sulfitstoff) 1300 kg Schwefel. Es war also ein etwa 3×24stündiger Betrieb dieses Ofens erforderlich, um die SO_2 für die nötige Lösung einer solchen Kochung herzustellen.

Selbstverständlich wird ein solcher Schwefelverbrennungsofen bei entsprechender Vergrößerung der Dimensionen mehr leisten.

Der besprochene Ofen, Fig. 126, ist übrigens ähnlich dem alten englischen, oben überwölbten Schwefelofen, der von Lunge, Sodaindustrie 1. Auflage, S. 119 1879, beschrieben ist.

Sehr gut in unserer Industrie haben sich eingeführt

die Schwefelbrenner

aus Gußeisen, von denen eine Type der Firma E. Paschke & Co., Freiberg i. S., Fig. 127/128 Seite 298 dargestellt ist. Sie sind vom Chemiker Otto Vogel (Firma Gebr. Vogel, Zell i. W.) bereits 1881/82*) als „sich selbst regulierende Schwefelfüllöfen" eingeführt und ein Jahr später auch durch Dr. Kellner acceptiert worden.

Dieser Schwefelbrenner ist Fig. 127 als schematischer Längsschnitt und Fig. 128 als Grundriß dargestellt. Der Schwefel wird in das Becken B nach Bedarf eingeschaufelt, schmilzt infolge der durch den unten brennenden Schwefel entwickelten Wärme und fließt durch das stellbare Ventil V nach Bedarf selbsttätig in die Pfanne P. Diese Pfanne hat über die ganze Breite reichend eine dicht auf den Rand der Pfanne gepaßte, durch Schrauben abhebbare Klappe L, durch welche die Luftzufuhr für die Verbrennung aufs beste geregelt werden kann.

Die Schwefeldioxydgase werden, um Sublimation von Schwefel zu vermeiden, durch Wasserkühlkästen W_1 im oberen Teile der Pfanne gekühlt und gehen durch die Oeffnung M in das Ableitungsrohr R. Ueber

*) Verfasser besitzt einen Brief der Firma Gebr. Vogel, worin es wörtlich heißt: „Wir waren es, die hierin durch Einführung unserer heute noch mustergiltigen, sich selbst regulierenden Schwefelfüllöfen gründlich Wandel schafften. Sie stammen aus dem zweiten Jahr unseres Betriebes (1882)."

Digitized by Google

M hängt der Schlußdeckel A. Durch den Kühlkasten W_2 ist für Abkühlung des Ofens und der Gase weitere Sorge getroffen.

Das Becken B hat etwa 700 mm Durchmesser, 400 mm Tiefe, die schrägliegende Pfanne P hat 2,4 m Länge, unten 1,4 m, oben 0,7 m Breite, 0,130 m l. Höhe, das Abzugsrohr hat 300 mm l. Durchm. Fig. 129 gibt noch einen Grundriß eines größeren Schwefelbrenners mit 2 Becken B zur Aufnahme des Schwefels.

Die Maschinenfabrik von E. Paschke & Co., Freiberg i. S., welcher Verfasser die wiedergegebenen Konstruktionsbilder verdankt, baut diese Brenner in 3 Größen, und zwar für Leistungen in 24 Stunden:

bei 1,5 qm Brennfläche
600 kg Schwefelverbrennung,
bei 2,2 qm Brennfläche
900 kg Schwefelverbrennung,

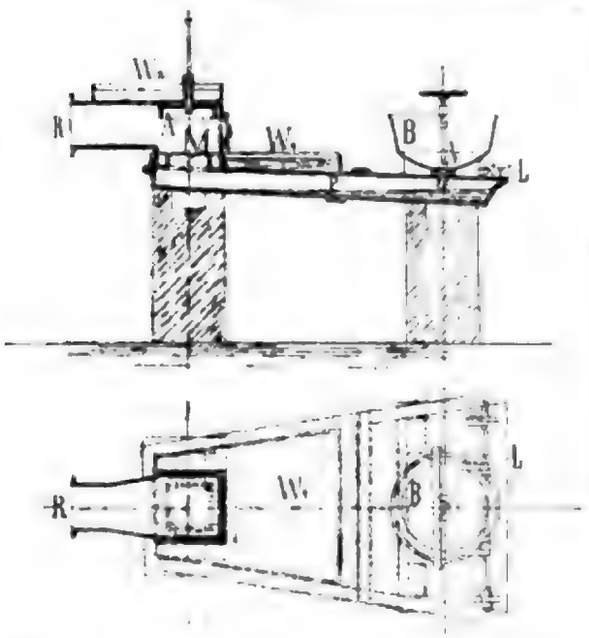


Fig. 127, Längsschnitt. Fig. 128, Grundriß. Kleiner Schwefelbrenner von E. Paschke & Co., Freiberg i. S.

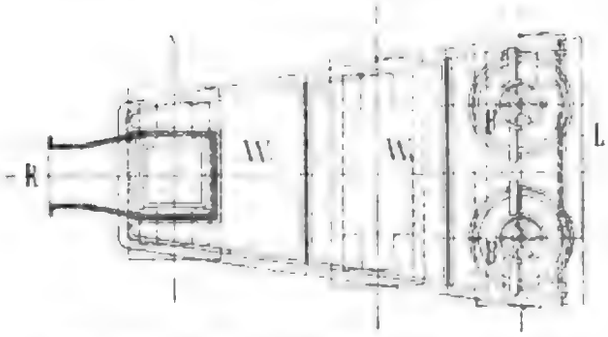


Fig. 129. Großer Schwefelbrenner, Grundriß. E. Paschke & Co., Freiberg i. S.

bei 3,66 qm Brennfläche
1500 kg Schwefelverbrennung.

Soll der Ofen außer Betrieb gesetzt werden, so werden das Ventil V und die Klappe L einfach geschlossen. Sind mehrere Oefen zusammenhängend an einer SO_2-Leitung im Betriebe, so wird bei Abstellen eines Ofens auch noch der Verschlußdeckel oder die Glocke A heruntergelassen.

Der Vorzug dieser Schwefelbrenner gegenüber den zuerst beschriebenen Verbrennungsöfen ist durch die vielfache dauernde Anwendung in unseren Sulfitzellstoffabriken am besten bewiesen. O. Vogel-Zell hat nach eigener Aussage erst nach Einführung seiner sich selbst regulierenden Oefen immer gleich starke und gleich zusammengesetzte Lösungen erreichen und stets gute Sulfitkochungen erzielen können.

Zwei wichtige Faktoren, Luftzuführung und Kühlung, sind bei der Verbrennung von Schwefel zu berücksichtigen und empirisch zu regulieren, um den höchsten und besten Effekt zu erzielen.

Nach G. Martine* ist zu beachten:

1) Zu viel Luft und zu starkes Abkühlen verursacht zu starkes Sinken der Temperatur und teilweises Verlöschen der Flamme.
2) Großer Ueberschuß an Luft und hohe Temperatur gibt gute Verbrennung, aber ein SO_2-armes Gas.
3) Bei zu wenig Luft und starker Abkühlung wird die Verbrennung eine unvollständige. Die Flamme kann dabei sogar erlöschen.
4) Zu wenig Luft und ungenügende Kühlung gibt eine schlechte Verbrennung und starke Sublimation.

Das beste Resultat erhält man, wenn man genügende Luftmengen zuführt und den Ofen so wenig wie möglich kühlt. Martine nennt sich sogar einen Feind des Abkühlens überhaupt, spricht aber für dessen Anwendung soweit, daß eine zu starke Abnützung der Apparate vermieden wird. Es genüge indes, zu verhindern, daß die Oefen rotglühend werden.

* Zeitschrift der Zuckerindustrie in Böhmen 1900 Herles. Prag. S. 286.

Digitized by Google

Waren die vorbeschriebenen Schwefelbrenner für den Betrieb mit natürlicher Luftzuführung bemessen, so hat man andererseits auch Oefen konstruirt und mit Erfolg eingeführt, die mit Druckluft betrieben werden. Einer dieser Oefen ist von Vonhof konstruirt und von der Firma Mariolle-Pinguet et fils in Saint-Quentin zuerst gebaut worden.

Der Hauptkörper des Ofens K hat, wie aus Fig. 130/31 ersichtlich ist, eine sargähnliche Form. Der obere Teil ist nach oben als Wasserbehälter W ausgebildet und mit Abflußrohr versehen. Das in das offene Becken eintretende Wasser wird mittels eines Hahnen von Hand reguliert. Die Luft tritt durch Ventil V in den oberen Teil des Ofens ein, wird von einer Verteilungswand L nach unten hin abgelenkt und bestreicht die ganze brennende Schwefelfläche. Das SO_2-Gas entweicht durch das seitlich auf dem Ofen angebrachte Abzugsrohr S. Die erste Entzündung des Schwefels erfolgt mit einem glühenden Eisenstab, der durch die Oeffnung O in der Ofenwand eingeführt wird. Die Oeffnung wird dann mit einem Stöpsel verschlossen. In der Mitte des Ofens ist die Füllvorrichtung A angebracht, in welche der Schwefel gefüllt wird. In dieser Vorrichtung befindet sich unten eine Drosselklappe C, die von außen durch Drehen an der Welle

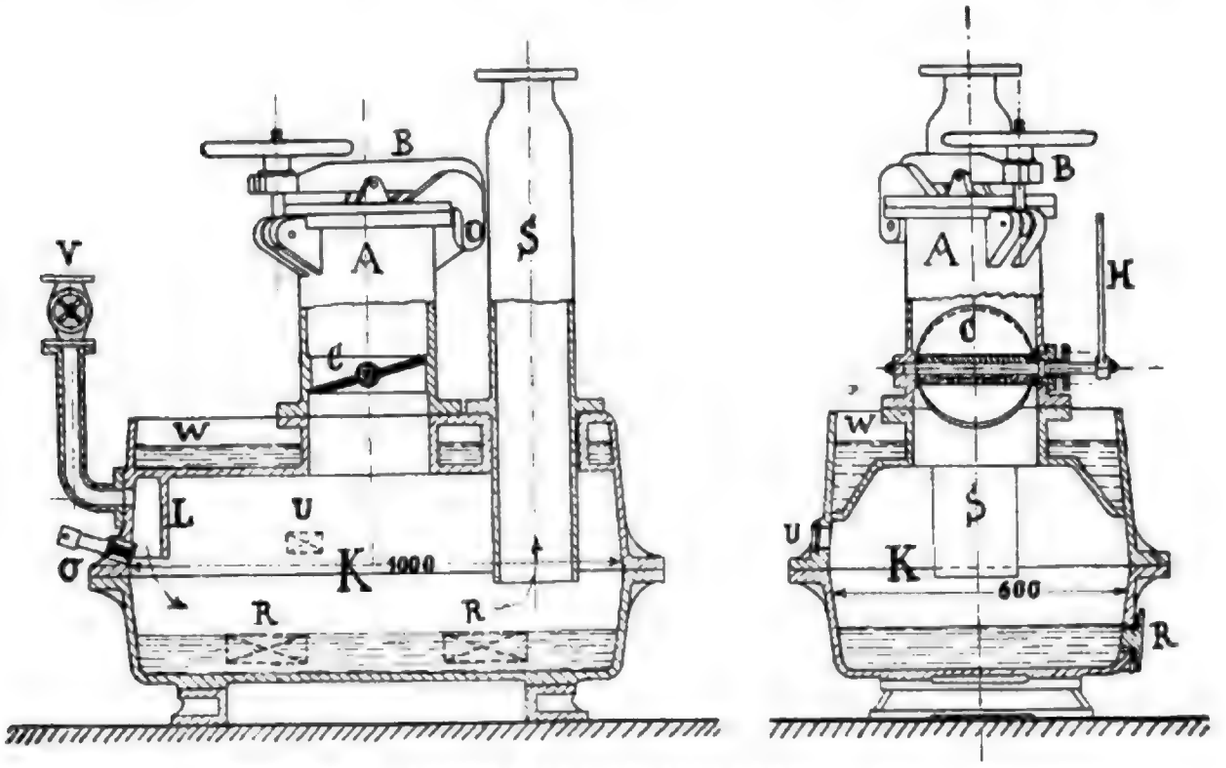


Fig. 130, Längsschnitt. Vonhof-Schwefelbrenner. Fig. 131, Querschnitt.

mit Handgriff H geschlossen oder geöffnet werden kann. Man schließt die Klappe, füllt den Schwefel ein, schließt den oberen Deckel mittels Bügelverschlusses B, dreht die Klappe um 90° und der Schwefel fällt in den Ofen.

Am unteren Teile des Ofens befinden sich verschließbare Reinigungsöffnungen R, um die Rückstände, die sich beim Verbrennen des Schwefels ansammeln, von Zeit zu Zeit entfernen zu können, ferner befindet sich bei V eine Schauöffnung.

Die Firma Sachsenburger Aktien-Maschinenfabrik und Eisengießerei, Sachsenburg-Heldrungen (Kyffhäuser) baut diese Oefen in verbesserter Konstruktion, ferner die für die Oefen erforderlichen Luftpumpen in liegender oder hängender Anordnung, ebenso Gegenstromkühler, die das Gas bis auf eine nur 4—6° höhere Temperatur abkühlen, als sie das Kühlwasser hat.

Ein Vorzug dieser allerdings komplizierteren Einrichtung ist der, daß man unabhängig von Wind und Wetter das SO_2-Gas mit immer gleichbleibendem Druck an die

Digitized by Google

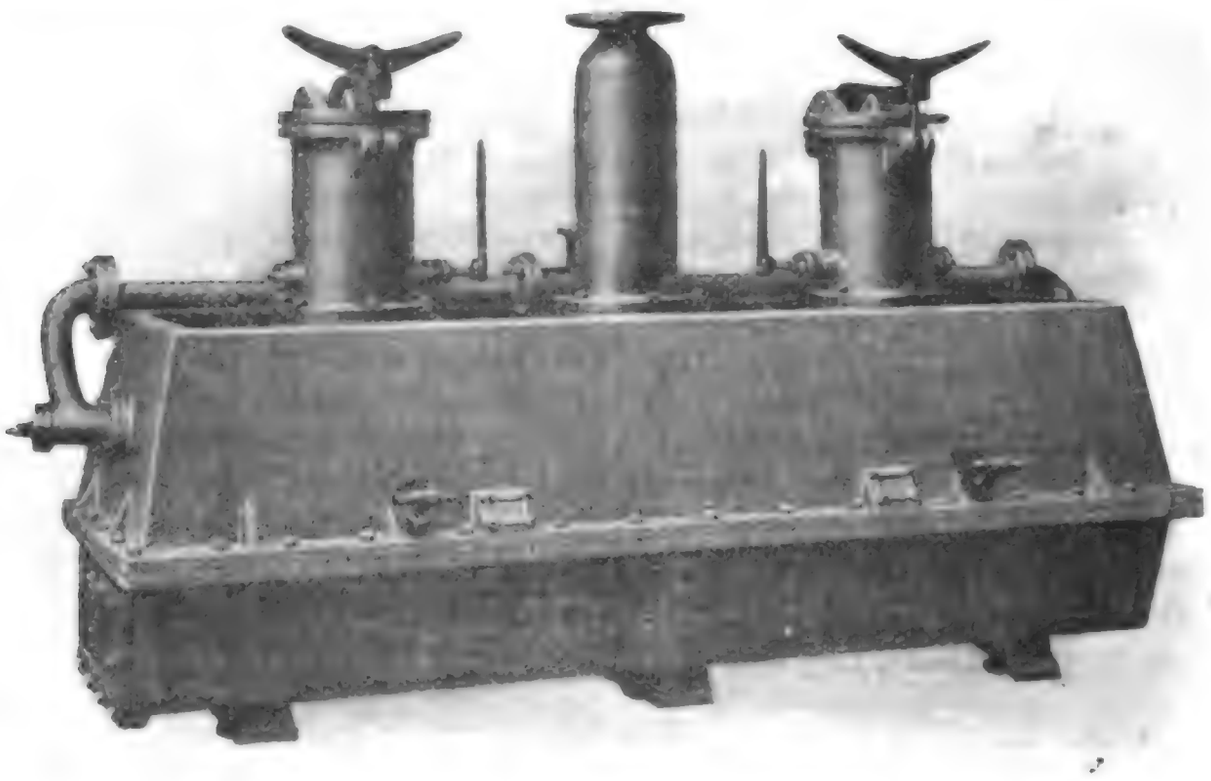


Fig. 132. Schwefelbrenner. Sachsenburger Aktien-Maschinenfabrik und Eisengießerei.

Absorptionsvorrichtungen (Türme, Bottiche) abgeben kann. Fig. 132 gibt ein Gesamtbild dieser Schwefelbrenner.

Nach Angabe genannter Firma liefert sie ihre Schwefelbrenner in drei Größen. Ein Ofen verbrennt in 24 Stunden

Nr. 3. 225 kg Schwefel u. liefert 12,5 cbm Lös.
Nr. 4. 450 „ „ „ „ 25 „ „
Nr. 5. 675 „ „ „ „ 37,5 „ „

Diese Brenner werden besonders bei Anwendung von Bottich-Apparaten benutzt.

Andere Schwefelbrenner.

Es gibt noch eine größere Reihe von Schwefelverbrennungsöfen. Lunge beschreibt 1879 Sodaindustrie 1. Aufl. S. 126 den Ofen Harrison Blair, dessen sich schon 1866 die Gebr. Tilghmann mit Erfolg zur Herstellung ihrer Sulfitlösungen bedienten. In der 2. Auflage von Lunge Soda-Industrie 1893 sind weitere Oefen abgebildet.

In Hofmanns Handbuch der Papierfabrikation S. 1457 heißt es:

„Ekman in Bergvik benutzte nach The Chemistry of Paper-Making von Little einen aus 6 mm starkem Eisenblech gebauten luftdichten Schwefelofen, dessen dünne Wände die Wärme durchließen und rasche Abkühlung bewirkten. In demselben erstreckte sich ein schräg liegender Rost auf zwei Drittel der Ofenlänge, und auf diesem lag lose eine 9 Zoll hohe Schicht Ziegelsteine, die bewirken sollte, daß der darauf ausgebreitete Schwefel vollkommen verbrannte und daß sich wenig Schwefelsäure bildete."

Schwefelbrenner resp. Schwefelöfen sind auch konstruirt und eingeführt worden von P. Suckow & Co., Breslau, Gebr. Körting in Körtingsdorf b. Hannover (mit Injektor), Dr. A. Frank-Charlottenburg, H. Füllner-Warmbrunn und anderen.

Vorbereitung des Schwefelkieses oder der Pyrite.

Die verwendeten Pyrite werden als von der Gangart bereits befreites Erz gekauft.

Eine Zerkleinerung der größeren Stücke ist erforderlich, um ein Produkt in annähernd gleichen Stücken zu erhalten. In der Zellstoffabrikation geschieht die Zerkleinerung häufig durch Handarbeit, besser aber mittelst Steinbrechern, sofern die Gruben das Erz nicht schon zerkleinert in beliebiger Stärke, resp. Korngröße liefern.

Nur in sehr großen Fabriken, z. B. in Waldhof, sah Verfasser Maschineneinrich-

Digitized by Google

fungen* zum Brechen der groben Stücke und mechanische Siebereien in Betrieb.

Für unsere Zwecke dürfte ein Kies in Stücken von 6—2 cm Durchmesser, die durch ein Sieb von entsprechender Maschenweite gehen, am geeignetsten sein.

Man erhält 3 Sorten, nämlich Stücke, Gries und Feinkies, und zwar ergibt sich bei Maschinenarbeit von letzteren mehr, weshalb in kleineren Betrieben, die keine Einrichtungen für Verwertung des Grieses und Feinkieses haben, die Handarbeit vorzuziehen ist.**

Lunge hält Kies, von dem die gröbsten Stücke durch ein Sieb von $7^1/_2$ cm Maschenweite und die feinsten auf einem Siebe von 12 mm Maschenweite liegen bleiben, zum Verarbeiten im Kiesofen für gut geeignet.

Wenn der durch das feinere Sieb gegangene feine Kies nicht mehr als $7^1/_2$ pCt. beträgt, so kann man nach Lunge ohne besondere Oefen dieses Feinere verwerten. Er sagt:***

Wenn die gesamte Charge z. B. 350 kg beträgt, so läßt man 325 kg Grobes und 25 kg Feines an den Ofen schaffen (mehr führt leicht zu fehlerhaftem Gange des Ofens). Zuerst wird das Grobe wie gewöhnlich chargirt und dann erst das Feine, indem der Arbeiter es mit der Schaufel den Seiten und der Rückenwand des Ofens entlang wirft.

Fällt mehr als $7^1/_2$ pCt. Gries und Feines, so kann man demselben 10—25 pCt. Ton beimischen, einen Mörtel daraus machen und Brocken, Ballen oder „Klütten" daraus formen, die auf einem Dampfkessel oder auf den Pyritöfen getrocknet mit dem Stückkies chargirt werden können. Jedoch darf man nicht mehr als $^1/_6$ Klütten zu $^5/_6$ Stückkies nehmen.

Kiesöfen.

Zur Schwefelsäurefabrikation wurde bis etwa 1840 ausschließlich sicilianischer Schwefel verbrannt. Die Ausbeutung der sicil. Schwefellager und der Schwefelverkauf war damals in den Händen einer Marseiller Gesellschaft, die den Schwefelpreis diktierte und so hoch hielt, daß man sich ernstlich bemühte, den Schwefelgehalt der Pyrite oder Schwefelkiese auszunutzen.

Schon 1835 war es Perret et Fils in Lyon gelungen, Schwefelkiese in Schachtöfen derart abzurösten, daß die gewonnene schweflige Säure zur Schwefelsäurefabrikation dienen konnte.

Man versuchte dann auch Herdöfen für diesen Zweck. Um 1860 hatte sich in England bereits eine Mittelform (aus Schacht- und Herdofen) der Pyritöfen herausgebildet, die sich mehr und mehr einbürgerte und allgemein angenommen wurde.

Verschiedene Zeichnungen und Beschreibungen ältester Oefen befinden sich in Muspratts Encyclopädie 1860 und anderen älteren Werken, dann sind die in den 60er und 70er Jahren in England und anderwärts in Betrieben bewährten Oefen in Lunges Handbuch der Soda-Industrie 1879 S. 150 etc. umständlich beschrieben und abgebildet.

Mitscherlich wendete zur Herstellung von SO_2-Gas einen den bekannten und oben beschriebenen gemauerten alten Schwefelverbrennungsöfen ähnlichen an, besonders empfahl er auch die ebenfalls bekannten Kiesröstöfen. So gut wie übereinstimmend mit dem von Lunge 1879 (S. 151 genannten

---

* Maschinen zum Brechen der Kiese sind nach Lunge die besten System Blake der Maschinenfabrik von Marsden in Leeds. Zwischen keilförmig stehenden geriffelten Stahlbacken, von welchen die eine vertikal und die andere schief dazu angeordnet ist und hin und herbewegt wird, passieren die Stücke und werden zerdrückt. Eine solche Brechmaschine soll etwa 6 PS Kraft erfordern und von harten Kiesen 25 t in 3 cm große Stücke, 50 t von weicheren Kiesen in 6 cm große Stücke brechen.

** Prof. Dr. Harpf zieht das Maschinenbrechen vor; dieses liefert nach seiner Ansicht gleichmäßigen Kies. Das Schlegeln mit der Hand gibt ungleiche, oft zu große Stücke, welche sich schlecht abrösten lassen.

*** Handbuch der Sodafabrikation 1879, S. 164.

Digitized by Google

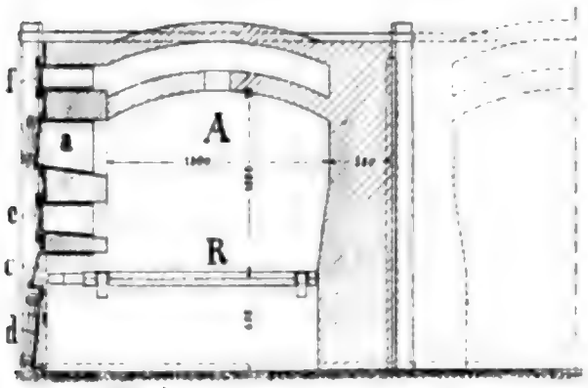


Fig. 1.

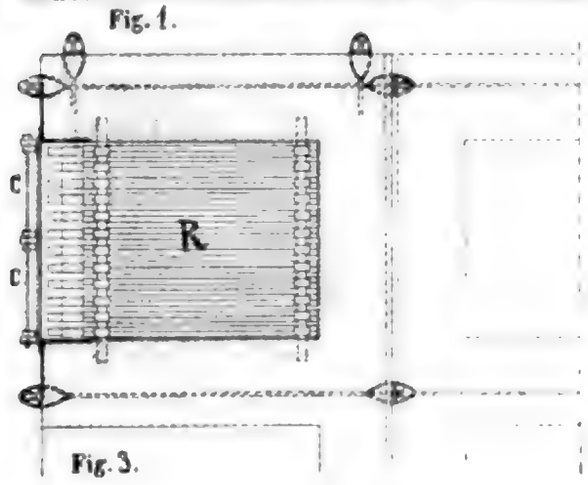


Fig. 3.

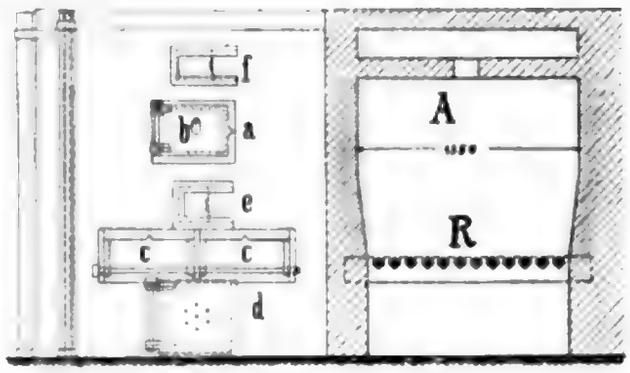


Fig. 2.

Taf. 133. Englischer Kiesofen 1875.

Werkes) veröffentlichten Kiesofen ist der nachfolgend beschriebene und Taf. 133, Fig. 1 in Längs-, Fig. 2 in Quer-, Fig. 3 in Grundriß-Schnitt dargestellte.

Beschreibung des Kiesofens nach Lunge.

Der Ofen umschließt einen Raum A von 1300 mm Tiefe, 1350 mm Breite in seinem oberen weiteren Teile, unten am Rost mißt er 1200×1200 mm, die lichte Höhe beträgt 1000 bis 1050 mm. Der Rost ist durch drehbare Vierkantstäbe aus Schmiedeisen gebildet.

a ist die Arbeitsöffnung mit Tür, letztere trägt eine Schiebeklappe b zum Beobachten des Ofeninnern. Die Tür geht in Angeln und liegt, wie aus Fig. 1 zu ersehen, gegen einen schiefen, sauber bearbeiteten und geschliffenen Anschlag, der luftdichten Abschluß bietet. Ebenso sind die Türen cc und d für die Bedienung der Roststäbe und für den Aschenfall verschlossen; eine Arbeitsöffnung e und die Oeffnung f für den oberen Zugkanal, die selten gebraucht werden, sind einfacher, nämlich schieberförmig gebaut.

Dieser Ofen ist für Stückkiesverarbeitung geeignet. Die wallnuß- bis eigroßen Kiesstücke liegen auf dem horizontalen Planrost R mit vierkantigen drehbaren Roststäben. In der Hauptsache bestehen die Kiese aus Doppelschwefeleisen FeS_2. Man vergl. S. 113 etc.

Der Betrieb der Oefen wird folgendermaßen gehandhabt:

Für Anheizen eines Herdes werden die Roststäbe mit Kiesabbränden 8 cm hoch bedeckt, darauf kommen Holz und Stückkohle. Der Gasabzugschieber im Fuchs wird geschlossen, die Arbeitstür a geöffnet und das Brennmaterial entzündet und 18—24 Stunden gefeuert, bis die Wände des Ofens rotglühend sind; nach Herausziehen der Brennmaterialreste wird sodann der Rost mit den Pyriten 0,4—0,7 m hoch beschickt. Die Arbeitstür a wird geschlossen und der Schieber für Abzug der Gase geöffnet, der Röstprozeß beginnt und geht von selbst weiter, indem die durch Verbrennung des Schwefels erzeugte Wärme für die Inganghaltung des Röstprozesses genügt.

Die Höhe der Pyritschicht muß von der Güte der Erze abhängig gemacht werden. Kupferhaltige schwefelreiche Pyrite werden weniger hoch als geringere aufgeschüttet. Für gutes Abrösten ist es nötig, die Kiese täglich mehrmals mittels starker Brechstangen von den

Digitized by Google

Arbeitsöffnungen a und e aus aufzulockern und in Höhe auszugleichen. Die Abbrände werden durch Drehen der Roststäbe beseitigt, was auch gleichmäßig zu geschehen hat. Die Luftzufuhr spielt bei der Abröstung eine wichtige Rolle, sie muß für unsere Zwecke so geregelt werden, daß sowohl eine Sublimation des Schwefels als auch eine weitere Oxydation zu Schwefelsäure möglichst verhindert wird. Bei Anwendung von zu wenig Luft sublimiert Schwefel und setzt sich in den anschließenden Zugkanälen, den anschließenden Staubkammern und den Gasleitungsrohren ab. Auch die Bildung der den Zug störenden und die Abröstung verhindernden Schlakken oder Sauen, welche aus kompakten Massen von leicht schmelzbarem einfach Schwefeleisen Fe S bestehen, ist auf zu geringe Luftzuführung zurückzuführen. Zu hohe Schichten können die Luftzufuhr erschweren, die durch einen Schieber im Gasabzugsrohr, sowie durch verschließbare Löcher in den Arbeits- und Aschenfalltüren geregelt wird.

Die Temperatur muß im oberen Teile des Ofens hoch, in der Nähe der Roste niedrig sein.

Die Kiesabbrände sollten nicht mehr als 3—4 pCt. des Schwefelgehaltes der Kiese enthalten. Dieser Prozentgehalt steigt allerdings in der Praxis auf 6 und mehr Prozent, weshalb eine regelmäßige Kontrolle durch chemische Analyse der Abbrände zu empfehlen ist.

Die Abbrände haben wegen des (Fe_2O_3) Eisenoxydgehaltes die eigentümliche rotbraune Farbe, sollen leicht zerbröcklig und frei von Schlacken sein. Sie werden durch Drehen der Roststäbe in den Aschenfall befördert und darauf die Oefen neu mit Kies beschickt. Die Abbrände müssen vorgekrückt und aus dem Ofenhaus abgefahren werden.

Nach Hasenclever*) läßt man in neueren Anlagen Englands die Abbrände direkt in eiserne Wagen (auf Schienen laufend) fallen, um sie schnell und ohne viel Handarbeit aus dem Ofenhaus durch einen unterirdischen Kanal zu entfernen. Dieser Kanal dient gleichzeitig als Abzug der bei Neubeschickung der Oefen entstehenden ersten Gase, indem er durch 2 Schieber verschließbar ist. Sind die Abbrandwagen aus dem Kanal gefahren, so wird der Schieber nach der Außenseite, wo die Wagen eben entfernt waren, geschlossen, und der zweite Schieber am anderen Ende des Kanales setzt letzteren bei seinem Oeffnen mit einem Zugschornstein in Verbindung. Die Staubkammer wird inzwischen von dem

*) Chem. Ind. 1895. S. 493.

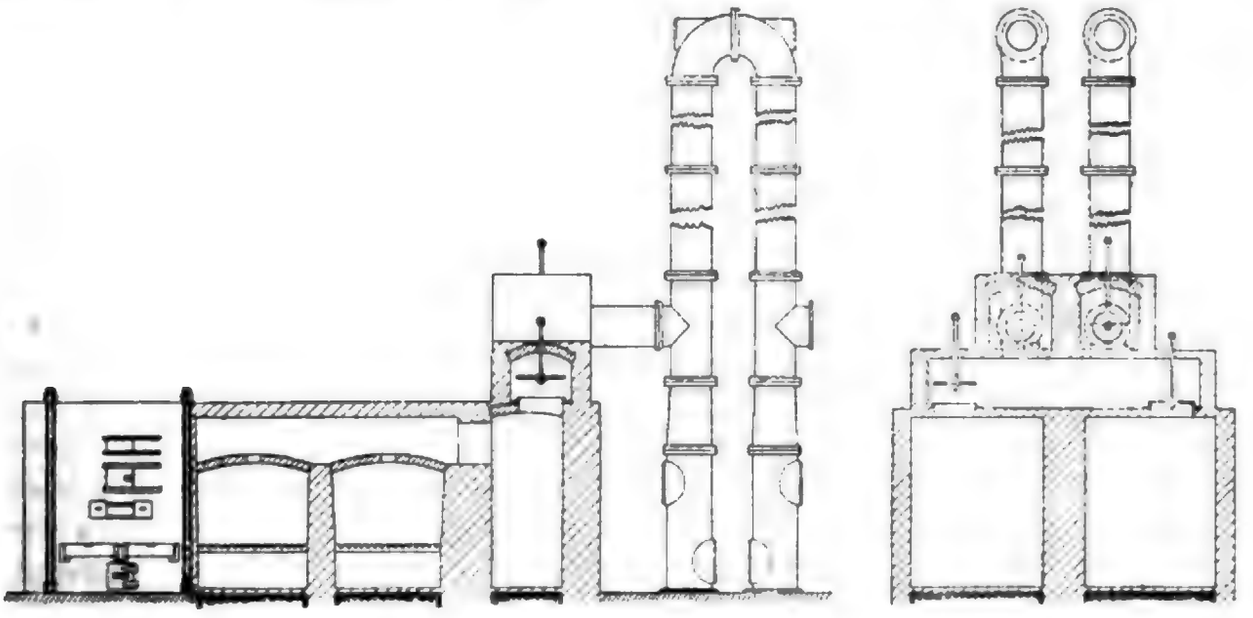
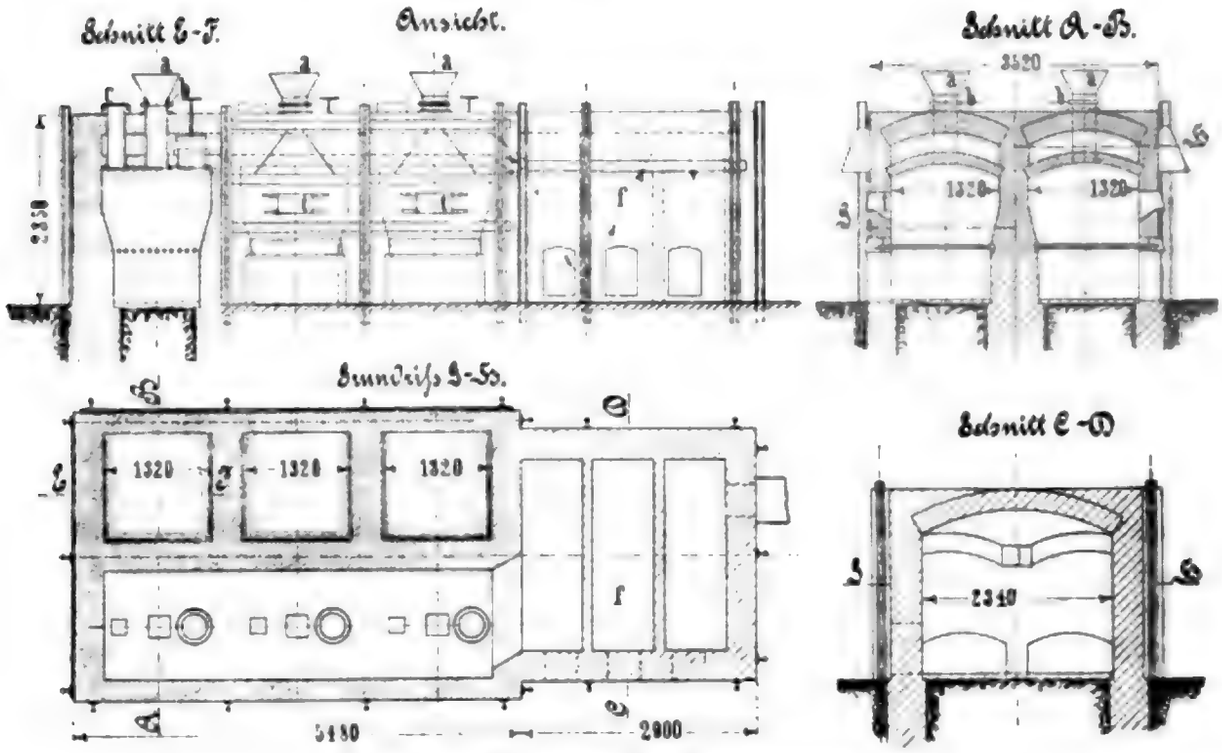


Fig. 134. Längsschnitt. Amerik. Kiesofenanlage. Fig. 135. Querschnitt.

Digitized by Google



Taf. 136. E. Paschke & Co. Kiesbrenner.

neu zu beschickenden Ofen mittels Schieber oder Glocke abgeschlossen. Bei der Beschickung saugt der Schornstein Luft durch die Arbeitsöffnungen, durch die Kiesschicht und den unteren Kanal an; es geht das erste Gas durch den Schornstein verloren, aber gleich nach der Beschickung wird der Schieber im unterirdischen Zugkanal geschlossen und der Schieber nach der Staubkammer geöffnet, die Gaserzeugung findet erneut ihren gewünschten Fortgang. Die Arbeiter sowohl als auch die Nachbarschaft der Oefen werden auf diese Weise nicht von der schwefligen Säure belästigt.

Der besprochene englische Kiesröstofen hat auch in Amerika Eingang gefunden, um Sulfitlösungen für Zellstoff herzustellen. Fig. 134 und 135 S. 303 geben Bilder von Röstöfen mit Staubkammern und Kühlrohren, wie sie 1898 im Paper-Trade-Journal dargestellt sind.

Der Firma E. Paschke & Co., Freiberg, verdankt Verfasser die Mitteilung (vom 3. Mai 1903) und Darstellung, Tafel 136, eines sechsherdigen Kiesbrenners mit Flugstaubkammern.

Es können auf jedem Herd in 24 Stunden 400 — 500 kg Schwefelkiese abgeröstet werden. In der Regel verwendet man Stückkiese von 50—60 mm Dicke, die 45 bis 50 pCt. Schwefelgehalt haben. Die Rückstände enthalten aber immer noch 4—5 pCt. Schwefel und werden an Hochofenhütten verkauft; wenn sie noch Kupfer enthalten, wie z. B. die Rio-Tinto-Kiese, dann werden diese auch auf Kupfer verarbeitet.

Der Ofen ist so eingerichtet, daß jeder der 6 Herde einzeln aus- oder eingeschaltet werden kann, die Beschickung geschieht durch die Fülltrichter a a a, welche abdichtende Schieber b haben.

Bei der Inbetriebsetzung werden die Herde zunächst mit Holz gefüllt und bis zur Rotglut geheizt. Die Heizgase läßt man durch die Fehlessen c, auf die Blechecken gesteckt werden, entweichen; nach deren Entfernung wird die Fehlesse durch eine Kapsel verschlossen. Die Abstellglocken werden nunmehr geöffnet, nachdem jeder Ofen mit 200—250 kg Kiesen beschickt worden ist, und die Röstung beginnt. Beim Betriebe ist die Masse mehrmals aufzubrechen und zu lockern, was vermittelst starker Eisen durch die Türen t erfolgt; nach 6 Stunden

Digitized by Google

erfolgt die Entleerung durch den Rost, welcher aus □ Stäben gebildet ist, und welche zu diesem Zweck so lange gedreht werden, bis die abgerösteten Kiese heruntergefallen sind, hierauf findet eine neue Beschickung statt. Die Schwefligsäure durchströmt den Raum, welcher sich über dem Herdgewölbe befindet und geht nach der Flugstaubkammer f, um dann in den Absorptionstürmen Verwendung zu finden.

Zum Abrösten von Feinkiesen, welches m. W. in Deutschland nur in einigen sehr grossen Sulfitstofffabriken zur Aufarbeitung der Abfälle der bezogenen Stückkiese durchgeführt wird, hat zuerst Malétra Etagenöfen*) konstruirt, welche insofern unpraktisch waren, als sie nur von einer Seite bedient wurden.

Fig. 137 gibt den Querschnitt eines von Schaffner in Aussig verbesserten Malétraofens, bei dem die Bedienung von beiden Seiten aus erfolgt.

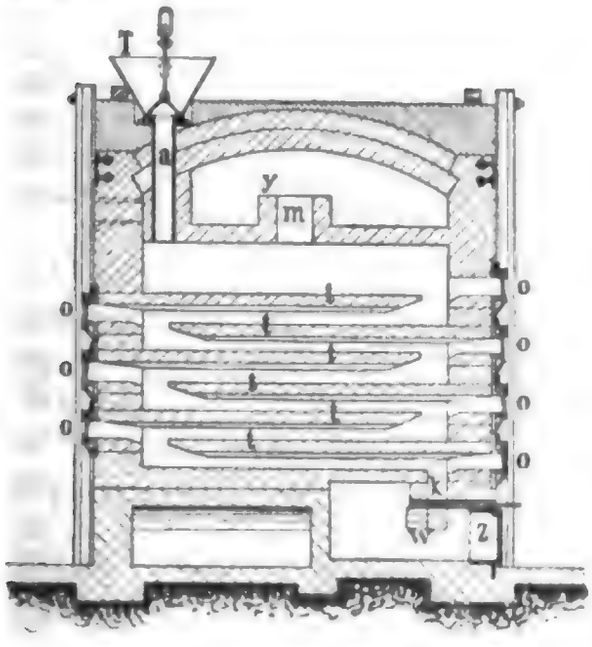


Fig. 137. Malétra-Schaffner Etagenofen.

Gewöhnlich befinden sich mehrere solcher Oefen nebeneinander. Seitlich neben dem letzten Ofen schliessen sich dann eine grössere Staubkammer und die Kühlrohre an.

In diesem Ofen sind 7 Schamotteplatten angeordnet, welche an den Seiten verstärkt sind, und deren Flächen von je einer eigenen Tür o bedient werden. Dieser Ofen ist also von zwei Seiten zugänglich. Die Arbeitsöffnungen sind durch Schieber zu öffnen und zu schliessen. Der Feinkies wird oben in den Trichter T mechanisch und stetig zugeführt, durch Heben einer Glocke am Boden des Trichters fällt periodisch Kiesstaub durch das Füllrohr a auf die obere Platte, wird durch Handarbeit auf dieser verbreitet und von Zeit zu Zeit auf die zweite Platte gekrückt, so passiert der Kies allmählich sämtliche Etagen des Ofens, wobei er abbrennt. Die SO_2 entweicht mit der überschüssigen Luft durch das Gewölbeloch m, geht in den oberen Staubkanal y und weiter durch die grossen Staubkammern nach den Kühlrohren. Der Abbrand wird in den Raum k gezogen, von Zeit zu Zeit durch Ziehen eines Schiebers unterhalb k nach (w) unten abgelassen und durch die Tür z entfernt.

Das Anheizen des Ofens geschieht in der Weise, dass derselbe durch eine besondere Feuerung zur Weissglut erhitzt wird, dann beschickt man alle Flächen mit einer dünnen Schicht Feinkies, der sich sofort entzündet. Die SO_2-Gase werden regelrecht abgeführt und die weitere Beschickung des Ofens geschieht, wie oben gesagt, durch den Fülltrichter T.

Die Luft wird im allgemeinen von der untersten Arbeitsöffnung zugeführt, man darf nicht zu viel Luft verwenden; die Arbeitsöffnungen dürfen nicht länger als unbedingt nötig offen stehen. Die Abbrände können bis auf 1 % Schwefelgehalt abgeröstet werden, durchschnittlich enthalten sie 1,5 % Schwefel.

Ein mechanisch betriebener Ofen für Verarbeitung von Schwefelkies-Gries und Staub ist von Mac Dougall erfunden und ausprobiert.

Dieser Mac Dougall Ofen ist bereits 1876 von Lunge in Wagner's Jahresberichten S. 315 und später in Lunge's Handbuch der Sodaindustrie 1. Aufl. S. 199 etc. ausführlich beschrieben.

*)Ausführliches über damit erzielte Betriebsergebnisse von Prof. Dr. A. Harpf s. Zentralblatt f. d. österr.-ung. Papier-Industrie 1895, Nr. 15, 16 und 17, sowie Dingler's polyt. Journal 1896, Heft 1 und 2.

Digitized by Google

In der 2. Aufl. des letzteren Werkes S. 239 sagt Lunge, dass man mit dem Mac Dougall Ofen das Einströmen von falscher Luft, wie dies beim Ofen von Malétra unvermeidlich ist, in äusserst geistreicher Weise vermieden habe, dass man aber wegen anderer Schattenseiten diese theoretisch besten Feinkies-Oefen habe aufgeben müssen. Lunge hält es aber für möglich, dass die gefundenen Uebelstände durch Neuerfindungen noch zu beseitigen seien. Lunge beschreibt den älteren Ofen als einen aus gusseisernen Ringen zusammengeschraubten Zylinder von 1,85 m Durchm. und 3,5 m Höhe. Es werden durch eingespannte Gewölbe im Innern des aufrecht stehenden Zylinders 7 Kammern gebildet.

Die Gewölbe sind in der Mitte durchbrochen und lassen Platz für eine stehende Welle, an der starke gusseiserne Rechen befestigt sind. Die Welle ist im oberen Gewölbe und in der Bodenplatte mit einer Sandstopfbüchse abgedichtet. Die Welle wird durch ein Rädergetriebe von oben gedreht. Das Erzklein (grösste Stücke gehen durch Siebmaschen von 25 mm Weite) wird oben aufgegeben und durch die schiefgestellten Rechenzähne von der Mitte nach der Peripherie geschoben, es fällt durch entsprechende Oeffnungen in die nächste Etage, in dieser arbeiten die Rechenzähne das Erz nach der Mitte und so wechselseitig weiter passiert das Erzklein durch den ganzen Ofen. Die obere Kammer des in Glut befindlichen Ofens ist am heissesten, in die unterste Kammer wird mittelst einer Luftpumpe Luft eingeblasen, und die Erze werden, bis sie unten ankommen, sehr vollständig abgeröstet. Das Gasgemisch entweicht aus der obersten Ofenetage in die Staubkammern, Kühlungen etc.

Der Ofen erlaubt mit 6 Arbeitsetagen 3500 kg, mit 8 Arbeitsetagen 5000 kg Erzklein in 24 Stunden abzurösten. Der Kohlenverbrauch für Betrieb der Maschinerie beträgt pro Woche nach Lunge 4000 kg. Der Lohn pro Woche 85 M.

Beim ersten Anzünden wird der Ofen allmählich mit Erzklein gefüllt, die untere Etage durch das Mauerloch hindurch so lange mit einem temporär herangeschobenen Feuer geheizt, bis das Erz auf dem Boden sich entzündet, dann setzt man die Maschinerie in Gang und mässigt die Speisung so lange, bis das Erz richtig geröstet unten ankommt.

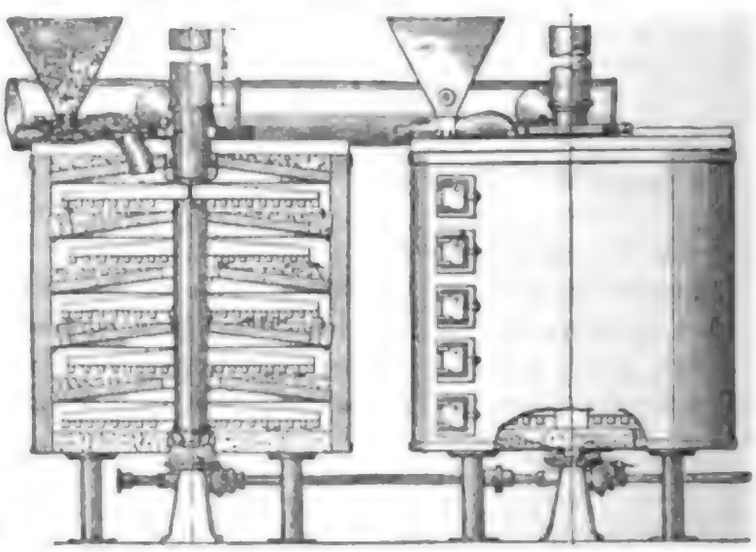
Es gelingt, Abbrände mit nur 1% Schwefel zu erhalten. Bei forcirtem Betriebe sind höchstens 3—4% Schwefel im Abbrand. Man ist mit dem Apparat von der Geschicklichkeit der Pyritbrenner ganz unabhängig, was sehr hoch anzuschlagen ist. Die innere Armatur kann auch leicht durch die im Mantel befindlichen Mannlöcher ersetzt werden, sobald sie defekt wird.

Ein Uebelstand, der zur zeitweisen Aufgabe des Ofens bei der Schwefelsäureherstellung zwang, war die grosse Menge des sich bildenden Flugstaubes.

Die Beseitigung der dem Mac Dougall-Ofen anhaftenden Uebelstände scheint nach den Verbesserungen desselben durch den Amerikaner Herreshoff überwunden zu sein.

Nach Mitteilung des Ingenieur L. J. Dorenfeldt, Kristiania, der den Vertrieb dieser verbesserten

Herreshoff-Kiesstaub-Röstöfen



Figur 138. Herreshoff-Ofen.

Digitized by Google

für Europa in der Hand hat, sollen bereits 500 Herreshoff-Oefen im Betriebe sein.

27 dieser Oefen arbeiten in europäischen Sulfitzellstofffabriken, davon sind mehrere schon über ein Jahr mit Erfolg im Betriebe. Verfasser entnimmt in- und ausländischen Veröffentlichungen über den Ofen folgendes:

Der Herreshoff-Ofen ist Figur 138 links im Schnitt, rechts in Ansicht dargestellt. Von einem runden Eisenzylinder von 3350mm Durchm., 3350 mm Höhe sind fünf Röst-Kammern von Schamotte-Wänden und -Gewölben gebildet eingeschlossen; durch die Kammern hindurch geht eine Hohlwelle, welche für jede Kammer zwei diametrale mit schraubig gestellten Rechenzinken versehene Rührarme trägt. Jeder nur 45 kg wiegende Rührarm ist mit einem Haken in eine entsprechende Tasche der Welle eingehängt und wird durch sein Eigengewicht festgehalten. Zur Auswechselung eines solchen Armes genügt 1 Minute Zeit. Infolge der Luftzirkulation durch die Hohlwelle, welche noch durch eine Blechesse verstärkt wird, findet eine Kühlung nicht nur der Welle, sondern auch der Anhefte-haken der Rührarme statt. Nach der Erfahrung müssen pro Jahr 5—6 Rührarme im Wert von etwa 100 M. ausgewechselt werden.

Wegen der langsamen Tourenzahl leiden die Antriebsräder sehr wenig und an Triebkraft braucht man nur $^1/_4$—$^1/_2$ PS.

Das Erz wird dem Ofen automatisch oben zugeführt, die Zinken der Rührarme befördern das Erz von der Mitte nach der Peripherie, es fällt auf den Boden der nächsten Etage, von hier fördern es die Rührarme nach der Mitte und so fort, bis es am Boden der untersten Etage angelangt, vollständig auf $^1/_2$ %—4 % Schwefel abgeröstet, die Auslassöffnungen erreicht.

Die Verbrennungsluft tritt von unten ohne Druck ein und unterhält die Wärme und die Abröstung. Die SO_2-Gase treten oben durch einen Stutzen neben der Hohlwelle und werden durch einen Rohrzweig in das Gasabzugs-Hauptrohr geleitet.

Da man bei der Arbeit an den Oefen die Ofentüren nur zur seltenen Auswechselung eines Rührarmes, oder zur momentanen Kontrolle der Arbeit zu öffnen braucht, so kann man den Zutritt des Sauerstoffes nach Belieben regulieren, einen stetigen Strom SO_2-reichen Sauerstoff-armen Gases (14—16 % SO_2) erzielen. Nach Dr. Drewsen*) erreichte man 16 % SO_2 Gehalt bei Bildung von FeO in den Schlacken.

Die Bildung von Flugstaub ist jedenfalls sehr verringert, da man das gewaltsame Einblasen von Luft vermeidet und dabei der Staub einer Kammer von der anderen zurückgehalten wird. Der aus der oberen Kammer etwa mitgerissene Staub wird von Dr. Drewsen in einer Anlage der International Paper Co. in Palmer N.-Y. mit einem einfachen Wascher (Scrubber) vollständig zurückgehalten, so dass mit Hilfe des gewonnenen Gases eine wasserhelle Kochflüssigkeit entsteht. Das im Wascher verwendete Wasser nimmt freilich etwas SO_2 auf und wird heiss, aber es wird durch einen gewöhnlichen Schlangenkühler auf Flusswassertemperatur gekühlt und wieder verwendet, so dass kein Gas verloren geht.

Eine Sublimation von Schwefel bei Benutzung des Ofens soll ausgeschlossen sein, ein Mann kann eine Reihe Oefen und die Gasreinigung überwachen und dabei noch Nebenarbeiten verrichten.

Das Arbeitsquantum eines Herreshoff-Ofens beträgt 3200 kg 44 % Erz in 24 Stunden, was 1400 kg Schwefelverarbeitung entspricht.

Dr. Drewsen beantwortet in Paper Mill N.-Y. 1900 die Frage, ob in Sulfitstofffabriken Schwefel oder Schwefelkies für Kochlösungsherstellung zu verwenden sei, dahin**, dass bei Anwendung des Herreshoff-Ofens und Drewsen-Gasreinigers Schwefelkies den Vorzug verdient, wenn der ausnützbare Teil des Schwefels im Schwefel-

*) Wbl. f. Papierf. Jg. 1900 Nr. 33 S. 3135.
**) Ebenda Jg. 1900 Seite 3133/36.

Digitized by Google

kies sich gleich teuer oder billiger als reiner Schwefel stellt. (Dr. Drewsen scheint die Kiespulverisierung, die Abnützung der Herreshoff'schen Oefen, Ersatz der Rührarme etc. sehr gering anzuschlagen!)

Die Frage ist also lediglich auf eine Preisfrage des Schwefels und Schwefelkieses zurückgeführt.

Beim Kies kommt in Betracht: 1) Der Prozentgehalt an Schwefel, 2) der Prozentgehalt fremder Metalle ausser Eisen, 3) die Fracht des Schwefelkieses.

Je höher der Schwefelgehalt und je geringer der Gehalt an fremden Metallen, umso besser für Ausbeute und Frachtkosten. Reinster Eisenkies ergibt 1 pCt. Schwefelverlust, auf jedes Prozent Zink oder Kupfer hat man ferner ½ pCt. Schwefelverlust, auf jedes Prozent Blei sogar 1½ Prozent Schwefelverlust zu rechnen.

Der Schwefelkies wird in England und Amerika nach Einheiten (1 Einheit = 22,4 Pfund) Schwefel gehandelt. Ist der Preis für die Einheit 10 cent an der Grube, so heisst dies: 1 t = 2240 Pfund = 1016 kg Schwefel kostet 10 Dollar = 42 M. Man bezahlt also an die Grube nur den Schwefel, aber für die Fracht ist der Gehalt an Eisen, anderen Metallen und Unreinigkeiten von grosser Bedeutung. Schwefelarme Kiese können durch die Fracht sehr verteuert werden. Es müssen daher die lokalen Verhältnisse entscheiden, ob Schwefel oder Schwefelkies vorteilhafter zu verwenden ist. Bei gleichem Preise aber sollte Schwefel vorgezogen werden.

Jedenfalls hat der Herreshoff-Staubkiesbrenner auch in der Sulfitzellstoff-Industrie da eine grosse Zukunft, wo die Verarbeitung des Schwefelkieses gegenüber der des Schwefels Vorteile gewährt.

Zusammensetzung des Schwefligsäuregases.

Bei 0°C Temperatur und Atmosphärendruck (760 mm Quecksilberhöhe) wiegt 1 l trockene atm. Luft 1,2932 g; sie besteht

aus 210 ccm Sauerstoff à 1,4298 mg
und 790 ccm Stickstoff à 1,256 »

Demnach enthält

1 l Luft 0,300258 g Sauerstoff,
und 0,992398 g Stickstoff.

Der chemische Vorgang beim Verbrennen von Schwefel mit atmosphärischer Luft ist der, dass sich ein Atom Schwefel mit zwei Atomen Sauerstoff zu einem Molekül schwefliger Säure verbindet.

$$S + O_2 = SO_2$$
$$32 + 16,2 = 64.$$

Dabei entspricht ein Volumenteil schweflige Säure einem Volumenteil Sauerstoff.

Bei 0°C Temperatur und Atmosphärendruck wiegt

$$1\ l\ SO_2 = 2,8731\ g,$$

in demselben sind enthalten

1,43655 g Schwefel
1,43655 g Sauerstoff.

Nun wird in der atm. Luft 1 l Sauerstoff von $\frac{79}{21} = 3,762$ l Stickstoff begleitet, somit können

4,762 l Ofengas höchstens 1 l schwefl. Säure,
100 l Gas höchstens 20,93 l SO_2
enthalten. Man sagt, das Gasgemisch würde 20,93 Volumenprozente SO_2 besitzen.

Dieser höchste Gehalt an schwefliger Säure ist beim Schwefelverbrennen nicht zu erzielen, da immer mit etwas Ueberschuss an Luft gearbeitet werden muss, und dabei eine höhere Oxydation eines Teiles des Schwefels unausbleibbar ist.

In der Schwefelsäurefabrikation ist das eine erwünschte Erscheinung, da eben die höhere Oxydation bezweckt ist.

Gerstenhöfer*) hat schon 1866 als theoretisch beste Zusammensetzung des Gases beim Verbrennen des Schwefels zur Schwefelsäuredarstellung angegeben:

10,65 Vol.-pCt. schweflige Säure.
10,35 » » Sauerstoff
70,00 » » Stickstoff.

*) Lunge Sodaindustrie, I. Auflage, S. 219, II. Aufl., S. 286.

Digitized by Google

In der Sulfitlösungsherstellung kommt es darauf an, an schwefliger Säure möglichst reiche und an anderen Gasen (Sauerstoff und Stickstoff) arme Gasgemische herzustellen, was durch Einschränkung des Luftüberschusses bei der Verbrennung des Schwefels bis zu gewisser Grenze möglich ist. Es ist leicht zu verstehen, dass die schweflige Säure eines SO_2-reichen Gases sich leichter und reichlicher in einer geeigneten Flüssigkeit wird absorbieren lassen, als ein SO_2-armes Gas, welches noch viele andere dabei störenden Gase nebenher enthält und dass dabei auch wässerige Lösungen erzielt werden können, die viel ungebundene (absorbierte) SO_2 enthalten.

Man will es neuerdings in Amerika dahin gebracht haben, 18—19 % SO_2 enthaltende Gase durch Verbrennen von Schwefel*) hergestellt und dadurch besondere Fabrikationsvorteile errungen zu haben.

Die Röstgase der Kies- und Zinkblende-Oefen liefern schwefligsäure-ärmere Gase, da die Oxyde der Metalle auch durch den Sauerstoff der Luft gebildet werden müssen und dadurch der Stickstoffgehalt der Ofengase entsprechend steigt, freilich ist das gewonnene Gas im allgemeinen auch sauerstoff-ärmer.

Haben wir Eisenbisulfuret oder den reinen Eisenkies im Auge, so bildet

1	Atom	Eisen	Fe	= 56
2	»	Schwefel	S_2	= 64

1 Molekül Zweifachschwefeleisen FeS_2 = 120.

Schwefelkies enthält in 100 Teilen 46⅔ Teile Eisen und 53⅓ Teile Schwefel. Nehmen wir an, dass aus dem Schwefelkies Eisenoxyd und schweflige Säure entständen, so hätte man sich folgende Umsetzung zu denken:

$$2\,FeS_2 + 11\,O = Fe_2O_3 + 4\,SO_2$$

Auf 4 Atome Schwefel sind also 11 Atome Sauerstoff nötig, also auf 1 Atom Schwefel 2¾ Teile Sauerstoff, während oben beim Verbrennen von Schwefel auf 1 Atom Schwefel nur 2 Atome Sauerstoff kamen. Man brauchte also theoretisch auch $\frac{2{,}75}{2} = 1{,}375$ mal so viel Luft und statt 20,9 % SO_2 haltige Gase würde man höchstens 15,2 % SO_2 haltige Gase gewinnen.*)

Es bildet sich aber selbst bei Vermeidung eines grösseren Ueberschusses von Luft immer ein SO_2-ärmeres Gemisch, man nahm früher 12 % als Maximum an.

Gerstenhöfer gab (obige Quelle) wieder für die Schwefelsäurefabrikation folgende beste Zusammensetzung der Röst-Ofengase an:

Gase in Kiesröstöfen gewonnen:

8,80	Vol. pCt.	schweflige Säure
9,60	» »	Sauerstoff
81,60	» »	Stickstoff

Röstgase aus Zinkblende:

8,12	Vol. pCt.	schweflige Säure
9,69	» »	Sauerstoff
82,19	» »	Stickstoff

Bei Verarbeitung von Kies und Zinkblende sind stets, besonders auch bei der Lösungsherstellung der Sulfitzellstofffabrikation **Flugstaubkammern** nötig, um Eisen, Kupfer, Antimon, Blei, Thallium, Selen, Tellur etc. Zinkoxyd, Sulfat, Eisenoxydul, Oxydulsulfat, Eisenoxyd etc., welche die Lösungen verunreinigen würden, zurückzuhalten, ja bei Kiesstaubröstöfen wendet man auch noch Gaswäscher an, vergl. S. 296.

Wie vorn S. 307 gesagt, ist man im stande, mittels des Herreshoff-Ofens bis zu 14—16 Volumenprozente enthaltende Gase aus Gries- oder Staubkies herzustellen, es ist dabei darauf zu halten, dass kein Ueberschuss an Luft in den Ofen eintritt, so dass sich neben Fe_2O_3 auch FeO bildet, d. h. ein denkbar kleinster Sauerstoff- resp. Luftverbrauch nötig ist.

*)Man vergl. Wochenblatt: Jg. 1903, No. 22, S. 1573.

*)Nach Harpf, Wochenblatt f. Papierfabrikation 1901 Nr. 23, 25 und 27, stellt sich die Berechnung nicht so einfach. — Beim Brennen von Schwefel entweicht aller O als SO_2; — beim Rösten von Kies bleibt O als Fe_2O_3 im Ofen, der N der diesen begleitet, aber streicht mit durch. Man kommt bei Berücksichtigung dieser Umstände sogar auf 16,2 % SO_2-haltige Gase.

Digitized by Google

Es war mehrfach hervorgehoben, dass sich wegen Ueberschusses an Luft bei der Verbrennung von Schwefel und Abrösten von Kiesen Schwefeltrioxyd (SO_3) bildet.

Dieser bei der Schwefelsäurefabrikation erwünschte Vorgang ist in der Sulfitstoffabrikation verlustbringend und störend. Die in die Lösungen übergehende Schwefelsäure (H_2SO_4) bildet später mit Kalk und Magnesia Sulfate, die beim Kochprozess unwirksam und als Ballast zu betrachten sind.

Es muss also das Bestreben der Sulfitstofffabrikanten dahin gerichtet sein, die Bildung des SO_3-Gases durch entsprechende Luftzuführung und Temperaturregulierung im Ofen möglichst zu vermindern.

Bei zu hoher Temperatur in den Oefen und zu geringer Luftzuführung kann eine verlustbringende Verflüchtigung von Schwefel und eine Sublimation von Schwefel eintreten.

Nach Mitscherlich sollen im Turm neben sublimiertem Schwefel, wenn solcher im Ofen verflüchtet war, oder schon im Ofen, wenn organische Substanzen mit dem Schwefel oder dem Kies unvollkommen verbrennen, Polythionsäuren entstehen.

Hiervon sagt Lunge in seiner Soda-Industrie 1893 indessen kein Wort, und es gibt viele Sulfitstofffabrikanten, die mit dem Verfasser an der Bildung von Polythionsäuren unter geordneten Fabrikationsverhältnissen zweifeln.

Um schwefelsäurefreies Schwefeldioxyd für die Sulfitzellstoff-Fabrikation zu gewinnen, lässt E. Némethy (D.R.P. No. 48285) die Ofengase vor dem Kühler durch eine Kammer (Vitriolkammer) gehen, welche mit Eisendrehspänen gefüllt ist. Die Schwefelsäure wird dadurch vollständig an das Eisen der Drehspäne gebunden. Leitet man die Gase durch ein mit Wasser gefülltes Gefäss, oder führt sie durch eine Kammer, deren Boden einige Centimeter hoch mit Wasser bedeckt ist, so kann man die SO_3 als H_2SO_4 gewinnen und für gewisse Zwecke, wo es nicht auf Reinheit der Säure ankommt, verwenden.

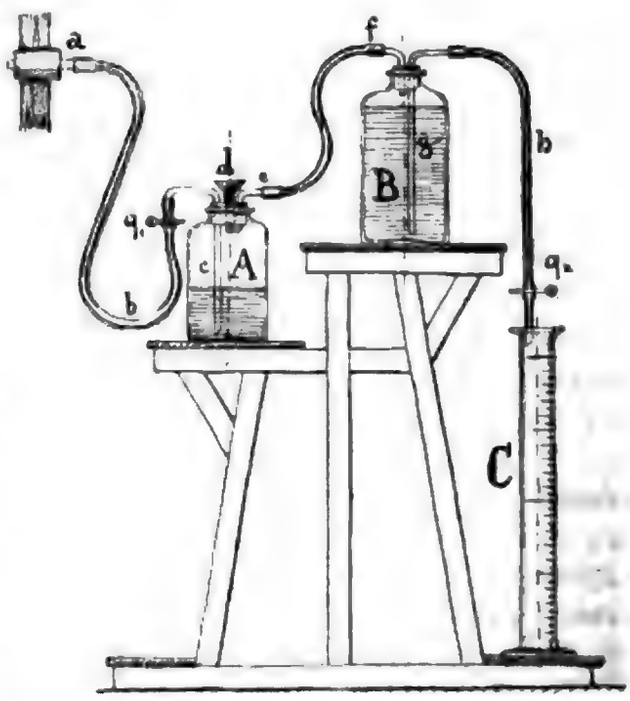
Untersuchung der Gase.

Die quantitative Analyse der Ofen- resp. Röstgase wird nach einer bereits 1858 von F. Reich in Freiberg angegebenen Methode durchgeführt. Es wird das Gas durch ein gemessenes Volumen von Jodlösung gesaugt. Der Lösung ist etwas Stärkelösung zugefügt und das Durchsaugen des Gases wird so lange fortgesetzt, bis die Blaufärbung der Jodlösung verschwindet. Aus der zugefügten Jodmenge kann man den Prozentgehalt schwefliger Säure berechnen, indem folgende Reaktion massgebend ist:

$$2\,J + SO_3 + 2\,H_2O = 2\,HJ + H_2SO_4$$

Fig. 139 zeigt die Anordnung eines passend zusammengestellten Apparates nach Lunge, der auf dem Reich'schen Prinzip beruht.

In dem Verschlussstopfen einer auf einem Gestell stehenden weitbalsigen Flasche A von 250—300 cm Inhalt steckt ein bis zum Boden reichendes Glasrohr c, ein mit Gummistopfen verschliessbarer Trichter d und ein Glasrohr e.



Figur 139. Reich's Apparat.

Die Gasquelle (Ofenrohr, Turmwand, oder dgl.) muss eine Oeffnung a besitzen, in welche ein Stopfen mit Glasrohr dicht eingesteckt werden kann; a und c sind mit

Digitized by Google

einem Gummischlauch b verbunden, welcher durch den Quetschhahn q_1 geschlossen und geöffnet werden kann.

Auf dem Gestell steht noch mehr erhöht eine zweite Flasche B von 2–3 l Inhalt mit den Glasröhren f und g im Stopfen. f ist mit e durch einen Gummischlauch verbunden und an g schliesst sich ein dritter Gummischlauch mit Quetschhahn q_2, dessen Ende in einem graduierten Messzylinder C von etwa 250 ccm Inhalt einhängt.

Man füllt A etwa ½, B fast ganz mit Wasser und untersucht den Apparat auf Dichtheit, indem man den Trichter d mit einem Kork fest verschliesst u. die Hähne q_1 schliesst, q_2 öffnet und an letzterem Schlauchende ansaugt. Es fliesst so lange Wasser aus dem Schlauche b, bis die Luftverdünnung stark genug ist, das Wasser im Schlauch zu tragen.

Fliesst kontinuierlich Wasser aus dem Schlauch, so ist damit am Apparat eine Undichtheit nachgewiesen u. dieselbe muss erst beseitigt werden.

Zur Gasuntersuchung musste vor der Prüfung auf Dichtheit durch den Trichter d etwas Zehntel Normaljodlösung (12,7 g J im l) und etwas Stärkelösung zum Wasser in A gefügt werden. Nunmehr wird Hahn q_1 nach der Gasquelle hin ganz, und q_2 so weit geöffnet, dass Wasser aus B in den vorher ganz geleerten Zylinder C langsam überfliesst. Das Gasgemenge tritt dabei aus a nach A ein. Die schweflige Säure des Gases verwandelt das freie Jod im Wasser von A in Jodwasserstoffsäure, und nach einiger Zeit entfärbt sich dieses Wasser. Dieser Punkt des Farbenumschlages muss genau unter Umschütteln der Flüssigkeit in A beobachtet und dann q_2 geschlossen werden.

Nun füllt man von neuem 10 ccm Jodlösung, welche nach Cl. Winkler*) zur Beförderung der Absorptionsfähigkeit der Flüssigkeit in A noch mit etwas Natriumbicarbonatlösung versetzt ist, durch den Trichter ein, verschliesst den Trichter sorgfältig, öffnet q_2 vorsichtig und lässt so viel Flüssigkeit nach C abfliessen, bis die Flüssigkeit im Röhrchen c bis ans untere Ende gesunken ist, nun schliesst man q_2, giesst das Wasser von C aus, stellt das leere Gefäss C wieder an seinen Platz, öffnet q_1 und q_2. Es wird wieder Gas durch die Flüssigkeit in A gesaugt, was man unter Umschütteln so lange geschehen lässt, bis die Flüssigkeit in A entfärbt ist, dann wird q_2 und q_1 geschlossen, die Untersuchung ist damit in wenigen Minuten beendet.

Das nach C abgelaufene Wasser wird gemessen und aus seiner Menge kann man den Prozentgehalt des Gasgemenges an SO_2 berechnen. Die Wassermenge in C entspricht dem nicht absorbierten Gasrest, also dem abgesaugten Gas weniger der SO_2.

Die Flüssigkeit in A kann zu mehreren Untersuchungen benutzt werden, indem immer nur wieder 10 ccm Jodlösung zugetan wird, später muss sie aber durch reines Wasser und Stärkelösung wieder ersetzt werden.

Es seien n ccm an Zylinder C konstatiert.

Berechnung:

10 ccm Zehntel-Normaljodlösung zeigen durch ihre Entfärbung 0,0032.10 g = 0,032 g = 32 mg SO_2 an, diese haben, wenn eine für genaue Bestimmungen notwendige Umrechnung des Volumens auf 0° Temperatur und 760 mm Quecksilbersäule Druck bei der vergleichenden Fabrikskontrolle vernachlässigt wird, ein Volumen

$$\text{von } \frac{32}{2{,}8731} = 11{,}14 \text{ ccm.}$$

Es waren folglich n + 11,14 ccm Gas angesaugt und das Volumen der SO_2 im Gas berechnet sich

$$\frac{100 \times 11{,}14}{n + 11{,}14} = \frac{1114}{n + 11{,}4} \text{ (Vol.\%} SO_2\text{)}$$

Genügend genau werden also für die vergleichende Kontrolle unter Vernachlässigung von Temperatur und Luftdruck (bei 10 ccm Jodlösung) 1114 dividiert durch n + 11,14 um die Volumenprozente SO_2 zu finden.

*) Cl. Winkler. Lehrbuch der technischen Gasanalyse, 3. Auflage 1901, S. 124 etc.

Digitized by Google

Es ergibt sich für Bestimmung der Volumenprozente SO_2-gas in den Gasen folgende Tabelle:

XVIII. Tabelle
Bestimmung der Volumenprozente SO_2 mit Reich's Apparat.

Nach C abgelaufenes Wasser n ccm	Volumenprozent SO_2 im Gase
212	5
192	5,5
175	6
160	6,5
148	7
138	7,5
128	8
120	8,5
113	9
106	9,5
100	10
90	11
82	12
75	13
69	14
63	15
59	16
55	17
51	18

Durch Anwendung dieser Tabelle kann man die kleine Umrechnung sogar noch sparen.

Es war gesagt, dass bei der Herstellung von SO_2 in den beschriebenen Schwefel- und Pyritöfen immer etwas SO_3 entsteht.

Nach Lunge kann man beide Säuren zusammen leicht bestimmen, wenn man als Absorptionsflüssigkeit für das zu prüfende Gas statt Jod Zehntel-Normalnatronlauge nimmt. Als Indikator ist Phenolphtaleïn zu wählen, Methylorange und Lackmus sind unbrauchbar.

Zur Bestimmung der SO_2 und SO_3 zusammen bedient sich Lunge eines dem Reich'schen genau gleich zusammengestellten Apparates.

Er empfiehlt eine etwas grössere Flasche A (400—500 ccm Inhalt) zu wählen, diese etwas über die Hälfte (220—275 ccm) mit Wasser zu füllen, 10 ccm Zehntel-Normalnatronlauge und einige Tropfen Phenolphtaleïn zuzufügen. Das Glasröhrchen c ist in diesem Falle unten zugeschmolzen und auf der unteren Hälfte, soweit es in die Flüssigkeit taucht, mit feinen Löchern versehen, so dass das zu untersuchende Gas statt in grossen Blasen von unten in feinen Bläschen verteilt in die Flüssigkeit tritt.

Das Gas wird periodisch eingesaugt u. die Zuströmung stets vollständig unterbrochen. Der Inhalt wird etwa 1/2 Minute umgeschüttelt und bei untergelegtem weissem Papierbogen genau die Farben-Erscheinung beobachtet. Verschwindet die rote Färbung vollständig, so sind SO_2 und SO_3 vollständig neutralisiert.

Man berechnet nun aus den nach C abgelaufenen ccm Wasser alle Säure als SO_2 und hat in der Differenz zwischen der nach Reichs Methode gefundenen und der jetzt gefundenen den Teil der Säure, der auf SO_3 zu rechnen ist. Vorausgesetzt wird, dass beide Proben zu gleicher Zeit vorgenommen und an gleicher Stelle der Gasleitung entnommen waren.

Beispiel: Die Untersuchung mit Jod ergab 128 ccm Wasser im Zylinder C, das entspricht 8% SO_2, die mit Natronlauge 119 ccm im Zylinder,

das entspricht $\frac{1114}{119+11} = \frac{1114}{130} = 8{,}57\%$

Es entfallen also 0,57% des Gases auf SO_3, d. h dem Volumen nach 6,65%.

Es kommen gewöhnlich 2,5 bis 3%, manchmal auch mehr SO_3 in den Gasen der Schwefel- und Pyritöfen vor.

Herstellung der Kochlösung.

Die in den Schwefel- oder Kiesöfen erzeugten SO_2-Gase haben eine hohe Temperatur, welche zunächst durch Kühlvorrichtungen erniedrigt werden muss.

Es handelt sich nämlich bei der Lösungsbereitung zunächst darum, dass das Schwefeldioxyd vom Wasser leicht absorbiert und in schweflige Säure H_2SO_3 umgewandelt wird.

Unter Atmosphärendruck und bei 0° C Temperatur nimmt Wasser bis zu 80 Volumenteile SO_2 (Schwefeldioxyd) auf.

Digitized by Google

Je wärmer nun das Wasser ist, um so weniger SO_2 wird von ihm aufgenommen; man vergleiche hierüber das S. 294 unten Gesagte.

Die Temperatur des Gases selbst wird naturgemäss die Temperatur der Absorptionsflüssigkeit erhöhen, und es hat sich als nötig herausgestellt, dass die Gase auf 50—60° C abgekühlt werden sollten, ehe sie mit der Absorptionsflüssigkeit zusammentreffen.

Bei guten Kühlanlagen gelingt es übrigens, die Gase bis fast auf die Temperatur des Kühlwassers herunter zu bringen.

Bei den Gasen aus Schwefelverbrennungsöfen handelt es sich nur um Schwefelverbrennungs-Temperaturen von etwa 400° C, welche im Gaskanale vorgekühlt eine Abkühlung auf 50—60° C leicht erreichen lassen. Es genügt zu diesem Zwecke eine Kühlrohrleitung aus Eisen- und Tonröhren, welche nur von atmosphärischer Luft umspült sind.

Die viel heisseren Gase der Kiesöfen verlangen eine weitergehende Vorkühlung, wenn sie unter Benutzung von Luftkühlung mit 50—60° C Temperatur in die Lösungsbereitungsanlagen eintreten sollen. Diese Vorkühlung geschieht zur Not in Flugstaubkammern. Vielfach benutzt man aber auch Wasserkühlung zur Erniedrigung der Temperatur der Kiesöfengase.

Die Gebrüder Tilghman wandten 1867/69 (nach dem S. 288 linke Spalte Mitgeteilten) besondere Kühlgefässe für Abkühlung der SO_2-Gase an. Für die (S. 289 erwähnten) Koch-Moldenhauer'schen Türme waren Flugstaubkammern angeordnet, die auch als Kühleinrichtungen aufgefasst werden können.

Die Kühleinrichtungen sollen hier nicht besonders, sondern später mit den Lösungsherstellungseinrichtungen besprochen werden. Fig. 134 S. 303 zeigt bereits eine Luftkühlrohreinrichtung an Kiesöfen.

Türme für Herstellung von Sulfitlösungen.

Ueber die Vorläufer des Mitscherlichturmes ist vorn S. 286—291 ausführlich die Rede gewesen.

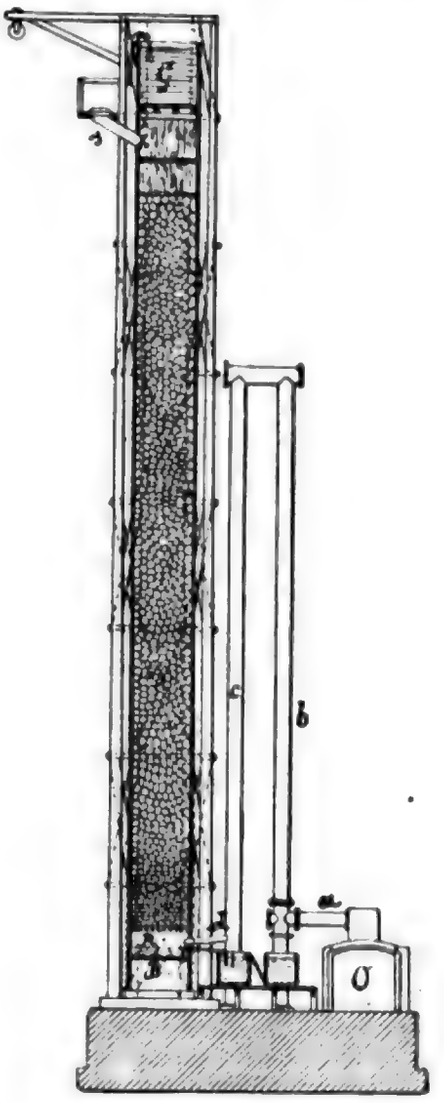


Fig. 140. Mitscherlich-Turm.

Mitscherlich-Turm.

Beschreibung. Fig. 140 ist ein Mitscherlich-Turm dargestellt. O ist ein Kiesofen, in welchem das SO_2-Gas entwickelt wird. Das Gas streicht durch gusseiserne Kühlrohre a, b und c*), tritt durch das Tonrohr d in den Turm zwischen einem starken Holzrost R und ausgebleiter Bodenpfanne B, wird also an der Luft gekühlt.

Den Turm bildet ein weites hohles Rohr aus 7—8 cm starken Holzbohlen gezimmert,

*) In Muspratt, Chemie, bearbeitet von Stohmann & Kerl, VI, befindet sich eine genauere Beschreibung und teilweise Detaillierung der Bauausführung dieses Turmes, es heisst dort p. 1724, dass der absteigende Rohrteil (Fig 140 c) besser als Tonrohr ausgeführt werden solle.

Digitized by Google

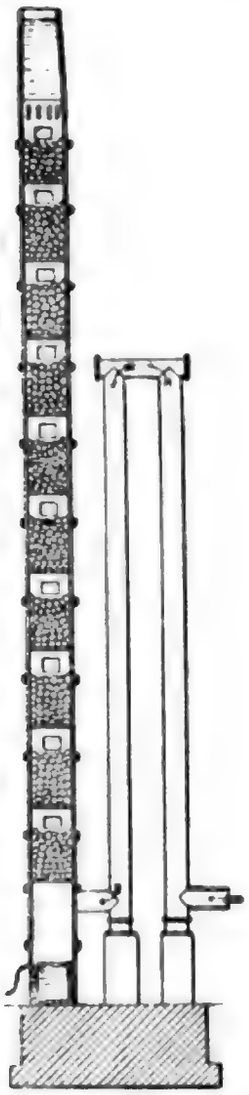


Fig. 141. Sonderkonstruktion des Mitscherlich-Turmes nach Harpf.

mit Eisenreifen gebunden, das sich auf einem festen Fundament erhebt. Unten befindet sich ein Bleibecken B und darüber ein starker Rost, aus unten sich verjüngenden Balken gebildet. Auf dem Rost ruhen die Kalksteine oder der Tuff. Zwei Balken in etwa 1 m Entfernung vom Rost entlasten letzteren von dem übergrossen Druck.

Oben auf der Oeffnung des Turmes steht ein Wasservorratsgefäss G, dessen Inhalt von einer Pumpe fortwährend ergänzt, zur gleichmässigen Benetzung der Kalksteine mit Wasser dient. Während die Gase von unten nach oben strömen, rieselt Wasser den entgegengesetzten Weg nieder. Es bildet sich hierbei zunächst die wässerige Lösung von schwefliger Säure. Ein Teil derselben setzt den kohlensauren Kalk in schwefligsauren Kalk um, welcher in den übrigen Teilen der wässerigen schwefligen Säure löslich ist. Unten sammelt sich die Lösung von doppeltschwefligsaurem Kalke. Oben aus dem Seitenstutzen s entweichen die übrigbleibenden Gase, welche vorwiegend aus Stickstoff und Kohlensäure bestehen. Ein Gerüst verbindet gewöhnlich mehrere solcher Türme und enthält Podeste und Treppen zum Besteigen und Bedienen derselben. Eine Rolle zum Aufziehen von Kalk oder Tuff, welcher von oben durch den Stutzen s von Zeit zu Zeit nachgefüllt wird, ist aus der Zeichnung ebenfalls ersichtlich.

Im Muspratt (siehe Fussbem. vorstehender Seite) werden folgende Dimensionen als zweckmässig bezeichnet:

Höhe des Turmes 32 m,
Weite „ „ 1,5 m,

Höhe der Kühlrohre $^2/_3$ bis $^3/_4$ der Turmhöhe, Weite derselben beliebig, nur nicht zu eng.

Das erste Rohr, in welchem die Gase aufsteigen, wird aus Eisen vorgeschlagen, das Abfallrohr aus Ton herzustellen empfohlen. Es sei aber auch angängig, beide Rohre aus Gusseisen zu fertigen.

Fig. 141 zeigt einen Turm, der von Prof. Dr. A. Harpf mehrfach besprochen wurde*) und sich vom vorigen dadurch unterscheidet, dass der Kalk oder Tuff auf 10 in gleichen Abständen im Turm eingebauten Rosten ruht. Das Gerüst hat zwölf Stockwerke.

Diese Konstruktion bot Harpf Gelegenheit, die Absorptionstätigkeit desselben in den einzelnen Etagen zu untersuchen. Diese Untersuchung der Gase ergab folgende Resultate:

Untersuchungsstelle	Volumen pCt. SO_2 im Gasgemisch
Eintrittsrohr	8,92
2 Stockwerk	7,52
3 „	7,42
4 „	6,25

*) Zuerst in der Papierzeitung, Sept., Jahrgang 1891, veröffentlicht.

Digitized by Google

Untersuchungs-stelle		Volumen pCt. SO_2 im Gasgemisch
6	„	5,83
7	„	5,13
8	„	3,78
9	„	2,29
10	„	1,29
11	„	1,16
12	„	—

Turmtheorie.

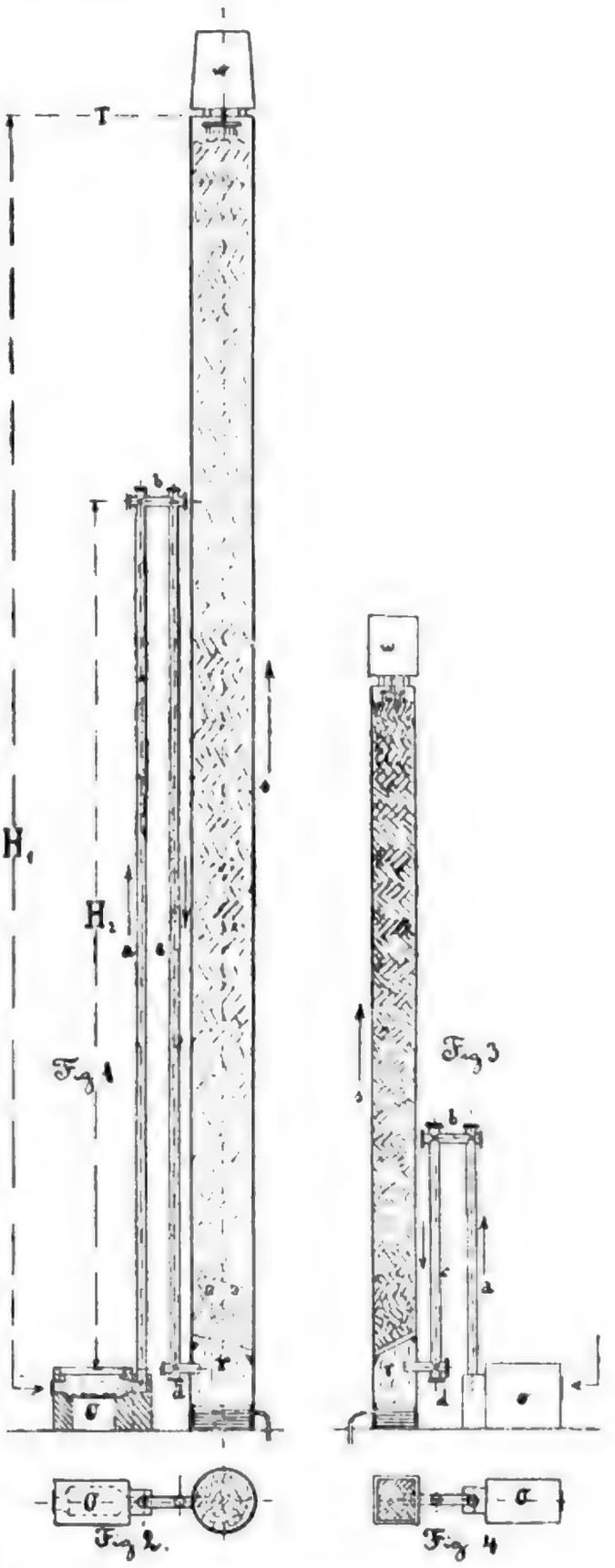
Die selbsttätige Zugwirkung in den von Mitscherlich eingeführten Lösungsbereitungstürmen ist nicht gar so schwer verständlich, wenn wir einige Gesetze der Physik berücksichtigen und uns über die Vorgänge bei der Lösungsbereitung Rechenschaft geben.

Denken wir uns durch die obere Turmmündung (Taf. 142, Fig. 1) eine horizontale Ebene gelegt, so haben wir in derselben an jeder beliebigen Stelle den gleichen Druck anzunehmen; es kommen daher für die Betrachtung des selbsttätigen Zuges im Turm die Drucke oberhalb T nicht in Betracht, dagegen sind vier Gassäulen zu berücksichtigen, die den selbsttätigen Zug bewirken werden.

Die eine ist die äussere, nach den Seiten hin unbegrenzte Luftsäule von der Höhe H_1, welche wir durch den Ofen hindurch wie überall nach allen Richtungen hin wirkend zu denken haben; ferner kommen die Gassäulen in den Kühlrohren a und c von der Höhe H_2, und schliesslich die Gassäule im Turme s von der Höhe H_1 in Betracht.

Es ist nun zu untersuchen, mit welchem Ueberdruck das Ofengas vom Eintrittsstutzen d nach dem Turm unter den Rost r, also von links nach rechts hin drücken wird.

Um schnell zu einem Resultat zu kommen, sei der Luft- resp. Gasdruck auf 1 qdm Fläche (der bekanntlich in beliebiger Richtung wirkt) betrachtet. Dieser Druck ist abhängig von den Höhen der Drucksäulen und von dem durchschnittlichen Gewicht des Gases.



Taf. 142. Turmtheorie.

Es müssen daher die Durchschnitts-Gewichte pro Liter Gas nach dessen Zusammensetzung und Temperatur berechnet werden.

Digitized by Google

Es kommt dabei in Betracht:

1) Atmosphärische Luft.
2) Das im Ofen beim Verbrennen von Schwefel mit Luft entstehende Gas, welches die Rohre und Rohrstutzen a, b, c und d erfüllt und aus SO_2, Stickstoff und Luft besteht.
4) Das Turmgas, welches sich im Turm nach Prof. Dr. A. Harpf ziemlich gleichmässig verändert, indem von r bis T die schweflige Säure teilweise von der Lösung absorbiert, teilweise durch Kohlensäure des Tuffes oder des Kalkes ausgewechselt wird.

Im Turm muss bei der chemischen Umsetzung etwas Wärme frei werden, auch wird die Sättigung des in den Turm bei r eintretenden Gases mit Wasserdampf im allgemeinen etwas geringer sein, als des aus dem Turm tretenden Gases, wodurch letzteres etwas leichter wird, doch sollen diese Einflüsse hier vernachlässigt werden und die Gewichte pro l folgender Gase bemerkt, resp. berechnet werden.

Bei 0° C und 760 mm Quecksilbersäulendruck wiegen:

1 l Luft	=	0,001293 kg
1 „ Stickstoff	=	0,001254 „
1 „ SO_2	=	0,002910 „
1 „ CO_2	=	0,001977 „

Gasgemisch 2 (s. oben) angenommen:

9 l SO_2	=	0,026190 kg
34 l Stickstoff	=	0,042636 „
57 l Luft	=	0,073701 „
100 l	=	0,142527 kg

1 l dieses Gasgemischs 0,001425 kg.

Gasgemisch 3 (s. oben) angenommen:

4,5 Teile oder	4,71 l	Kohlensäure	0,009312 kg
34,0 „ „	35,60 l	Stickstoff	0,044642 „
57,0 „ „	59,69 l	Luft	0,077179 „
	100 l	=	0,131133 kg

1 l dieses Gasgemisches 0,001311 kg.

Durchschnittsgewicht des Gases im Turm (Durchschnitt von 2 u. 3):

0,001425
0,001311
0,002736 : 2 = 0,001368 kg.

Die Gase verändern bei anderem Druck und anderer Temperatur ihr Gewicht G nach der Formel:

$$G = \frac{G_o\, p}{p_o\ (1 + \alpha\, t)},$$ wo $\alpha = 0{,}00367$,

t = Temp. der Gase in ° C.

p u. p_o die Drucke bei 740, resp. 760 mm Quecksilbersäulenhöhe, G_o das Gewicht von 1 l Gas bei 0° C und 760 mm Druck sind.

Es berechnet sich hiernach

1 l Luft 740 mm Druck 15° C.

$$G_1 = \frac{0{,}001293 \,.\, 37}{38\ (1 + 0{,}00367 \,.\, 15)} = 0{,}001194$$

Nimmt man der Wirklichkeit etwa entsprechend an, das Ofengas sei im Ofen 400° C warm und kühle sich im Kühlrohr a beim Aufstieg von 400 bis 80° C ab, so kann man eine Mitteltemperatur in Schenkel a = 240° C rechnen; im Schenkel c trete eine weitere Abkühlung von 80 bis 50° C ein, die mittlere Temperatur in c ist dann 65° C; es ergeben sich also die Mittelgewichte in den Kühlrohren a und c pro l:

1 l Gasgemisch 2 von 0 bis r Fig. 1 740 mm Druck 240° C

$$G = \frac{0{,}001425 \,.\, 37}{38(1 + 0{,}00367 \,.\, 240)} = 0{,}000737 \text{ kg}$$

$$G_c = \frac{0{,}001425 \,.\, 37}{38\,(1 + 0{,}00367 \,.\, 65)} = 0{,}001120 \text{ kg}$$

Man erkennt, dass die Kühl-Rohrverbindung a b c als Heberrohr vom Ofeninnern nach dem Turminnern hin wirken muss. Strömt nun das Gasgemisch 3 an der Turmmündung mit 25° C aus, so ist die Mitteltemperatur im Turm $\frac{50 + 25}{2} = 37{,}5°$ C. Es berechnet sich:

1 l Gasgemisch 3 im Mittel bei 37,5° C

$$G = \frac{0{,}001368 \,.\, 37}{38\,(1 + 0{,}00367 \,.\, 37{,}5)} = 0{,}001171 \text{ kg}$$

Sind die Höhen der Kühlrohre H_2 des Turmes = H_1, so wirken in dieser Einrichtung

Digitized by Google

nach links hin die Gewichte der Gassäule in a und der Gassäule s im Turm,

nach rechts hin die Gewichte der Gassäule in c und der Luftsäule von Höhe H_1.

Druck nach links:

$$0{,}000737\ H_2 + 0{,}001171\ H_1$$

Druck nach rechts:

$$0{,}001120\ H_2 + 0{,}001194\ H_1$$

Ueberdruck nach rechts:

$$0{,}000383\ H_2 + 0{,}000023\ H_1$$

das ist der Ueberdruck in kg pro qdm, wenn H_2 und H_1 in dm gemessen wird.

1 l Wasser drückt auf 1 qdm mit 1 kg; wollen wir den Druck in Millimeter Wassersäulenhöhe angeben, so müssen wir die erhaltenen kg mit 100 multiplizieren.

Haben wir H'_2 und H'_1 in Metern, so sind diese noch mit 10 zu multiplizieren, da für H_2 und H_1 Decimeter angenommen waren, also

Ueberdruck in mm Wassersäule nach rechts:

$$100 \cdot 10\ (0{,}000383\ H'_2 + 0{,}000023\ H'_1) = 0{,}383\ H'_2 + 0{,}023\ H'_1,$$

wo H'_2 u. H'_1 in Metern.

Wäre beispielsweise die Höhe des Turmes $H'_1 = 30$ m, die Höhe der Heberohre $H'_2 = 20$ m, so wird der Ueberdruck $0{,}383\ H'_2 + 0{,}0230\ H'_1 = 7{,}66 + 0{,}69 = 8{,}35$ mm Wassersäule.

Dieser Ueberdruck wird in nicht wohl nachrechenbarer Weise durch die bei der chemischen Umsetzung frei werdende Wärme, durch Verschwinden eines Volumenteiles der SO_2 in der Lösung und durch vollständige Sättigung des Gases mit Wasserdampf etwas vergrössert, durch die Füllung des Turmes mit Kalktuff etc. aber jedenfalls gleichzeitig etwas verringert.

Immerhin erkennt man deutlich, dass ein nennenswerter Ueberdruck (von 8,35 mm Wassersäule nach der Rechnung) bleiben wird, der bei den angenommenen Verhältnissen zu etwa 92% der Heberwirkung der Kühlrohre a, b, c zu danken ist. Infolge der verschiedenen Gewichte der Gase in den vertikalen Rohren a und c wird also ein Zug nach rechts hin erfolgen.

Es wird auch klar, dass der Zug um so stärker ausfallen wird, je weniger in a und je mehr in c gekühlt wird.

Es ist ferner selbstverständlich, dass lange Kühlrohre besser abkühlen werden, als kurze; aber da ist wieder zu bedenken, dass es auch noch auf die Menge des durchstreichenden, zu kühlenden Gases ankommt, ob man lange oder kurze Kühlrohre haben muss.

Der Gewichtsunterschied der Luftsäule und der Turmgassäule von gleicher Höhe H_1 ist nur ein geringer. Das Verhältnis der Turm- zur Kühlrohrhöhe $H_1 : H_2 = 3 : 2$ oder $4 : 3$ ist nicht nötig einzuhalten, es kommt vielmehr vorwiegend auf den Gewichtsunterschied der Gassäulen in a und c an.

Fachleute, die mit Türmen arbeiteten, die gar keine Kühlrohre in Heberausbildung hatten, sondern wo eine parterre gelegene Kühlkammer eingeschaltet war, versicherten, dass sie auch mit solcher Einrichtung, ohne künstlichen Zug anwenden zu brauchen, ganz zufriedenstellend gearbeitet hätten.

Da in diesem Falle nur die Druckdifferenz zwischen Luftsäule H_1 und Turmsäule H_1, d. h. nach unserer Rechnung nur 0,69 mm Wassersäule als Ueberdruck in Betracht kommen, so wäre darnach anzunehmen, dass die bereits mehrfach erwähnten den Zug fördernden Vorgänge im Turm von grösserer Wirkung sind, als die den Zug vermindernden Widerstände.

Es bietet sich hier für die weitere theoretische Kalkulation genügende Gelegenheit.

Auf das Verhältnis der Turm- und Kühlrohrhöhe zurückkommend, so arbeitete Verfasser 3 Jahre hindurch sehr befriedigend mit einem kleinen Turm, dessen S. 315, Taf. 142, Hauptverhältnisse Fig. 3 u. 4 dargestellt sind. Es war das Verhältnis Turmhöhe zu Kühlrohrhöhe = 3 : 1, womit auch praktisch bewiesen ist, dass das Verhältnis 3 : 2 oder 4 : 3 nicht eingehalten zu werden braucht.

Digitized by Google

Ueber die weiteren Verhältnisse der Lösungseinrichtungen, deren Betriebsweisen und Leistungen sei folgendes zugefügt.

Auf dem Ofenherde (wie Taf. 126, S. 297) von 0,65 qm Grösse wurden pro Stunde 17—23 kg Schwefel verbrannt, das aufsteigende Kühlrohr a war etwa 5,6 m lang, das wagrechte Stück b von Mitte bis Mitte Stutzen 0,9 m, das abfallende Kühlrohr c 5,5 m, der Stutzen d in dem Ofen war etwa 0,5 m lang, der Durchmesser der Rohre war innen 300 mm Durchm., aussen etwa 315 mm. Die Kühloberfläche war demnach (5,6 + 0,9 + 5,5 + 0,5) . 0,09 = 12,4 qm. Ein Turm von quadratischem Querschnitt im Mittel 0,8 qm im Lichten enthielt über dem schrägen Holzrost R Taf. 142 Fig. 3 in einer 16 m hohen Säule etwa 12,8 cbm kopfgross zerschlagenen, porösen Tuff,*) welcher 13000 kg wog.

Auf dem Turm stand ein Wassergefäss von 1 qm im Grundriss und 2 m Höhe; ein 25 mm l Durchm. Hahn mit Rohrstutzen besorgte die Zuführung des Wassers auf den Tuff. Es wurden pro Stunde 750—1500 l Lösungsflüssigkeit mit wechselndem Gehalt an H_2SO_3 und $CaSO_3$ hergestellt.

In einer Stunde bei Versuchen im heissen Sommer wurden durchschnittlich 1000 l Lösung gewonnen mit 21 kg Schwefelabbrennung. Die Analysen ergaben 3,40 % durchschnittlichen SO_2-Gehalt, d. h. 1,70 % S fanden sich in den Lösungen. Da 1000 l dieser Lösungen bei 5,3° Bé = 1,055 sp. G. 1055 kg wiegen, so waren von den 21 kg S 10,55 × 1,7 = 17,935 kg S in den Lösungen festgehalten und 3,065 kg verloren gegangen, d. h. an den heissen Tagen fand ein Schwefelverlust von 14 bis 15 % statt.

Neben dem Turm von quadratischem Querschnitt stand ein runder Turm von 1,8 m l. Durchm., also etwa dreifachem lichten Querschnitt, im übrigen ganz gleichen Verhältnissen.

Dieser Turm wurde ungern in Betrieb gesetzt, weil ein Witterungswechsel auf ihn viel ungünstiger einwirkte, auch ergab sich bei Versuchen in heisser Zeit ein etwa doppelter Schwefelverlust, woraus der Schluss gerechtfertigt erscheint, dass Türme mit kleinem Querschnitt rationeller arbeiten, als solche mit grossem Querschnitt.

An dem ersten Turme mit quadratischem Querschnitt und kurzen Kühlrohren Taf. 142 Fig. 3 und 4 wurden (1887) auch Versuche angestellt, in heisser Zeit den Kühlrohrschenkel c mit kaltem Wasser zu kühlen.

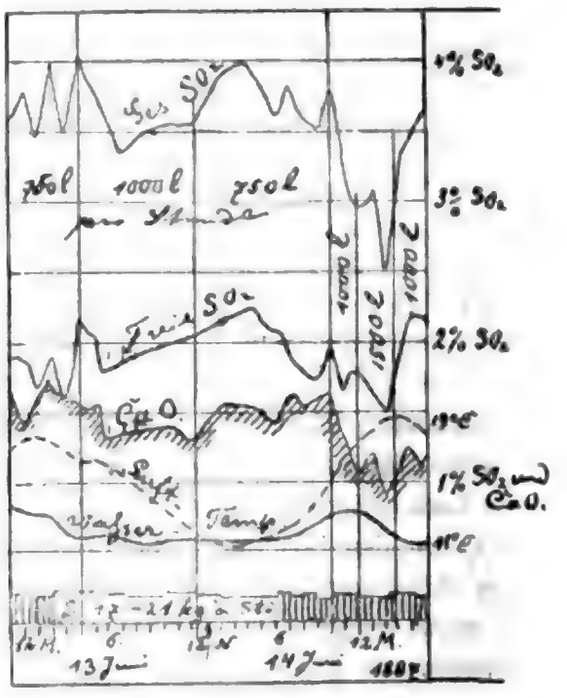


Fig. 143. Diagramm der Turmarbeit.

Ein Diagramm Fig. 143 zeigt die Beobachtungsresultate des Schwefelverbrauches, der Luft- und Wassertemperaturen, des Gehalts an freier und Gesamt-SO_2. Man erkennt leicht, welchen Einfluss die

*) Der verwendete Tuff war in seiner Zusammensetzung etwas verschieden, er bestand
aus: 96,6—98,6 % $CaOCO_3$
1,4—0,35 „ Wasser
2,0—1,05 „ Kieselsäure
und Unlöslichem.
Magnesia war nur in Spuren nachweisbar.
Die an kohlensaurem Kalk reichsten, Kieselsäure ärmsten Sendungen schienen Lösungen zu ergeben, die im Mitscherlichkocher nicht so dicke Rohrsteine auf den Heizrohren absetzten, so dass die Kochе was schneller verliefen.

Digitized by Google

verbrauchten Wasser- und Schwefelmengen pro Stunde auf die Zusammensetzung der Lösungen hat. In der warmen Zeit der 2 Versuchstage wurde eine Lösung von durchschnittlich

3,48 % Ges-SO_2
1,73 „ Frei-SO_2
etwa 1,50 „ CaO gewonnen.

Das durchgeführte Kühlen des Schenkels c mit Turmwasser ergab keine nennenswerten Aenderungen in der Zusammensetzung der Lösung, ein Beweis, dass die Luftkühlung im zweiten Rohrschenkel c auch ohne die Wasserkühlung genügte, solange keine grössere Leistung verlangt wurde; jedenfalls aber hätte die Wasserkühlung die Mengenleistung des Turmes zu erhöhen gestattet, Verbrennung und Zug waren tatsächlich etwas flotter.

Im grossen Durchschnitt wurde mit vorbesprochener Lösungsbereitungsanlage 1 cbm Lauge pro Stunde fertig gestellt. Für 10000 kg Stoff wurden 72—80 cbm Lösung gebraucht, die also zu ihrer Herstellung 72—80 Arbeitsstunden erforderten.

Nach Jahresabschlüssen fand Verfasser (Ende der 80er Jahre), dass auf 100 kg trockenen Zellstoff 14 kg Schwefel, 20 kg Tuff verbraucht waren.

Ueber die Zusammensetzung dieser Lösungen ist vorn S. 118/26 ausführlich gesprochen und sei auf die Tabelle XII S. 125 noch besonders hingewiesen.

Die Turmlösungen, wie sie in den kontinentalen Sulfitzellstoffabriken hergestellt werden, sind meistens arm an freier schwefliger Säure und reich an Kalk.

Dass das spezifische Gewicht keinen sicheren Anhalt für den SO_2Gehalt der Lösungen gibt, sei hier nur noch wiederholt. Den besten Beweis dafür liefert die Tabelle XII.

Bei uns in Deutschland werden die 18 bis 32 m hohen Sulfittürme zu 2, 4 und 8 Stück gruppiert und mit starken durch Hölzer oder Drahtseile versteiften gemeinsamen Gerüsten umbaut. Die Gerüste werden etagenweise mit Podesten und Treppen ausgestattet, so dass man bequem zu den Füll- und Reinigungsöffnungen gelangen kann. Auf dem oberen Podest wird gewöhnlich ein kleiner Drehkrahn mit Rolle und Handwinden zum Aufziehen des Tuffes oder Kalksteins plaziert. Das obere Wassergefäss wird mittelst Druck-Pumpe und Rohrleitung bedient. Das Wasser lässt man durch einfachen Hahn mit Stutzen, oder mittels Verteilungseinrichtung auf den Tuff fliessen.

Die Turmabgase treten zwischen Turmwand und Wassergefäss ohne Einengung ins Freie.

Die Türme müssen sehr solide, aus 6 bis 10 cm dickem Lärchen- oder fettem Kiefernholz mit eisernen Reifen oder starken Klammern gebunden ausgeführt werden. Der untere Rost Fig. 140, R, Taf. 142, Fig. 1, o besteht aus eichenen, nach unten etwas verjüngten Balken, um eine Verstopfung zu vermeiden; etwa 1 m über diesen schrägen Rost sind noch 2 Querbalken angeordnet, die den unteren Rost etwas entlasten. Diese Balken gehen auch wohl nach aussen durch die Turmwandungen und werden von Böcken getragen. In Entfernungen von 2—3 m befinden sich an der inneren Turmwand gut befestigte Holzringe, welche verhindern, dass das Wasser vorwiegend an den Wänden herabrinnt, sie leiten das Wasser nach dem Turminnern zu und sorgen auch für Lockerung der Tufffüllung beim Niedersinken.

Herrn Ingenieur F. Schilde*) verdanken wir die näheren Aufschlüsse, in welcher Richtung in Amerika sich der Turmbetrieb verändert hat.

*) Herr Schilde ging mit entsprechenden allgemein wissenschaftlichen und Fachkenntnissen ausgestattet vor etwa 12 Jahren von Deutschland nach Amerika und war dazu berufen, einige der grössten Zellstofffabriken jenseits des Ozeans zu konstruieren und zu leiten; er hat sich dabei einen geachteten Namen erworben, so dass er von vielen amerikanischen Fabriken auch zur Rekonstruktion bestehender Anlagen und als Ratgeber für Betriebsverbesserungen gerufen wurde. Er weilt seit einigen Monaten in Dresden.

Digitized by Google

In einem Satze des Wochenbl. f. Papierfabrikation Jg. 1903 S. 1573 gibt er die Mittel an, wie man die Schnellkochung (8—10 Stunden Kochzeit) mit nur 12 kg Schwefelverbrauch auf 100 kg Stoff erreicht hat. Man benutzt eine Lösung mit 4 pCt. Gesamt-SO_2, wovon 3 pCt. frei und nur 1 pCt. gebunden sind. Dazu ist nach ihm freilich nötig, im Ofen 18—19 pCt. SO_2-Gase herzustellen. Der Vorteil 18 pCt. Gase, statt 12 oder gar nur 8pCtiger zu verwenden, liegt nach Schilde darin, dass den Lösungen mehr SO_2 und weniger unnötige Luft zugeführt wird, wodurch eine bessere Absorption der SO_2 stattfindet.

Schilde fasst die SO_2 als lösendes Agens der Inkrusten, die Base, resp. das Monosulfit als das die organischen Zersetzungsprodukte bindende Mittel auf. 1 pCt. der Gesamt-SO_2 als Monosulfit sei genügend, ein Mehr davon sei unnützer Ballast in den Lösungen, ja ein Mehr Calciummonosulfit mache direkten Schaden beim Kochprozess, während Magnesiummonosulfit wegen seiner Löslichkeit keinen direkten Nachteil bringe.

Für die gewöhnlichen Tageskontrollen wird eine Lunge'sche Bürette und Normalnatronlauge benutzt, also nur der Gehalt an freier SO_2 bestimmt, der Kalkgehalt wird nur alle paar Tage durch die Jodprobe kontrolliert.

Da in den Kreisen deutscher Chemiker und Sulfitstofffabrikanten vielfach die Ansicht herrscht, es sei nicht möglich, SO_2Gase stärker als 8, höchstens 12 pCt. zu erzeugen, (was übrigens schon nach dem, was S. 307 dieses Abschnittes über die Herreshoff-Oefen gesagt war, irrtümlich ist), so bat Verfasser Herrn Schilde um Aufschluss, wie so starke Gase erzeugt werden könnten, ob das vielleicht durch gute Kühlung der Gase oder Aehnliches erreicht werde, oder ob wohl gar eine andere Untersuchungs- und pCt-Bezeichnungsweise in Amerika zu dem Unterschiede führen könne.

Diesen Aufschluss gibt Herr Schilde wie folgt:

„Es ist nicht die bessere Kühlung, die etwas mit der hohen Zusammensetzung zu tun hat, sondern neben einer verständnisvollen Bedienung und Kontrolle der Luftzufuhr, sowie der Temperatur im Ofen ist es die grosse Länge der Oefen (3,66 m lang), welche dies ermöglicht. Im Sommer habe ich Blechpfannen mit schwachem Wasserdurchfluss auf die Oefen setzen lassen, im Winter wurde durch Aufwerfen von Sand und Asche auf die Ofenplatten eine zu starke Kühlung verhindert.

Mit 8 pCt. Gasen lässt sich m. E. n. überhaupt keine SO_3 freie, SO_2 reiche und monosulfitarme Lösung, was doch wünschenswert ist, herstellen. Zu grosser Luftüberschuss verringert die Absorption der freien SO_2. Mit 12 kg Schwefel auf 100 kg Stoff schnell und tadellos kochen, wie ich, Dr. Drewsen u. A. es in Amerika gezeigt haben, ist nur möglich, wenn man etwa 18 pCt. SO_2haltige Gase hat, die kann und sollte man verlangen; unter 16 pCt. zu gehen, habe ich niemals erlaubt und sollte nie erlaubt werden. Ueber 18 pCt. verursacht, wenn man nicht sehr grosse, stete Aufmerksamkeit verwendet, teilweise Sublimation des Schwefels.

Damit Sie sich überzeugen, dass der Prozentgehalt der Gase in prinzipiell gleicher Weise, wie Sie es S. 310 nach Reich resp. nach Lange beschrieben, auch jenseits des Ozeans bestimmt wird, lasse ich Skizze und eine Beschreibung der Gasanalyse folgen, wie ich und Dr. Drewsen sie einführte.

Die ganze Einrichtung für die Gasanalyse zeigt Fig. 144 S. 321. Die Bürette besteht aus einem gradierten Cylinder A mit oberem Dreiweghahn H und Trichter T.

Der Stutzen S des Gehäuses des Dreiweghahnes wird mittels Schlauch und Quetschhahn in oder ausser Verbindung mit dem Ofengas gebraucht.

An das untere Ende der Bürette schliesst ein Hahn K mit Schlauch B an. Mittels dieses Schlauches ist eine Verbindung nach der Saugflasche F und nach einem offenen Wasserrohr R möglich. Letzteres Rohr mit Hahn L ist in Höhe an einem Halter leicht verstellbar angeordnet. Die Saugeflasche F besitzt unten einen Ablaufstutzen mit Schlauch und Quetschhahn U.

Die Handhabung ist folgende: Man öffnet die 3 Hähne Q, K und U, es wird SO_2 in die Bürette und nach F gesaugt, indem bei U das Wasser ausfliesst und durch die Luft der Bürette und SO_2 ersetzt wird; darauf wird H so gestellt, dass nach allen 3 Wegen Abschluss erzielt ist, Q und K werden geschlossen, zwischen A und R Verbindung durch den Schlauch B hergestellt, Wasser in R eingegossen, dann mit den Fingern alles Gas aus dem Schlauch herausgequetscht, dann K und H schnell geöffnet, bis das Wasser aus R in A auf 0 cm Marke steht

Digitized by Google

Nachträge des Verfassers:

Es ist von mir versäumt worden, bei der »Turmtheorie« S. 315/17 hervorzuheben, dass Herrn Professor Dr. A. Harpf in Pribram (Böhmen) das Verdienst gebührt, schon im Jahre 1891 eine Turmtheorie aufgestellt zu haben, worin er auf die Bedeutung der spezifischen Gewichte der Gassäulen in zwei Schenkeln der Turmzüge hinweist. Ich selbst habe des Genannten Gedankengang nur weiter ausgebaut.

Den Satz S. 317 rechte Spalte Mitte: »Fachleute, ... bis »gearbeitet hätten.« mache ich nicht zu meiner eigenen Anschauung, ich zitiere nur, was Andere mir behaupteten, und suche eine Erklärung in dem nachfolgenden Satze: »Da in diesem Falle . . . . etc.«

Auf nebenstehender Seite 320 haben sich infolge eiligen Abdruckes einige Irrtümer ergeben.

Linke Spalte Mittelsatz (Zeile 24—29) soll heissen:

»Für die gewöhnlichen Tageskontrollen wird in Amerika in den Kochlösungen nur der Gehalt an freier SO_2 bestimmt; der Kalkgehalt wird dagegen nur alle paar Tage festgestellt.«

Rechte Spalte, vorletzter Satz von unten muss heissen:

»An das untere Ende der Bürette schliesst ein Schlauch B mit Quetschhahn K an« und weiter unten sind die Worte »mit Hahn L« zu streichen.

Nun schnell K und H schliessen. In T wird Natronlauge von beliebiger Konzentration gefüllt, dann H geöffnet und einlaufen gelassen, bis alles SO_2 absorbiert ist. Darauf H schliessen, K öffnen und die Röhre R so einstellen, dass das Wasser in A und R gleich hoch steht. So viel ccm nun in A mit Wasser gefüllt sind, so viel pCt. SO_2 enthält das Gas.

Eine öfters von mir durchgeführte Kontrolle mit Jodlösung ergab höchstens ½ pCt. Unterschied, was bei der Absorption kleiner Mengen SO_2 vom benutzten Wasser und infolge der Luftdiffusion wohl möglich ist.

Die Richtigkeit lässt sich übrigens auch gut prüfen, wenn man Vakuumpumpen oder Kompressoren zur Beförderung des Gases hat. Nach den Zylinderdurchmessern der Umdrehungszahl und der Arbeitszeit lässt sich nachrechnen, wie viel cbm Gasgemisch (bei vielleicht 30° C Temperatur in der Pumpe) aus 10000 kg S entstanden sind. Auch mittels dieser Rechnungskontrolle fand ich ziemlich genaue Uebereinstimmung mit der Gasanalyse.“

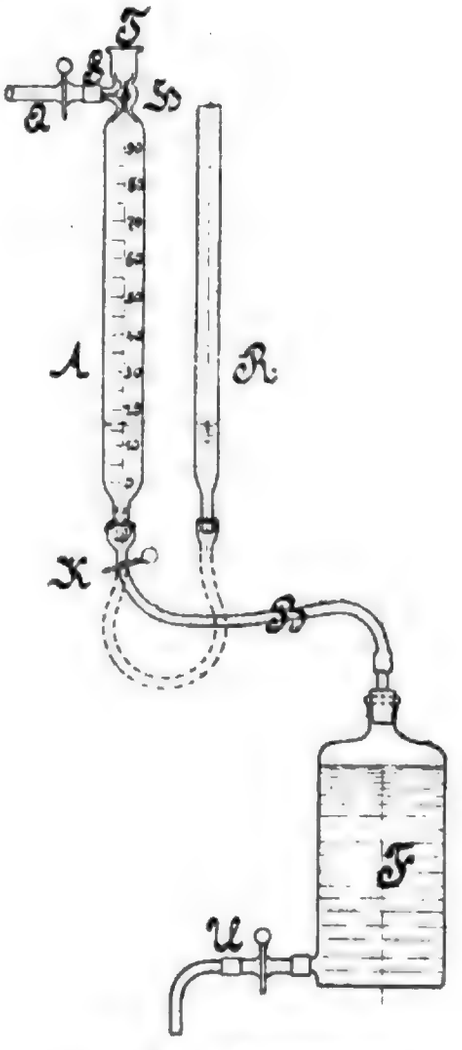


Fig. 144. SO_2-Gas-Prüfer nach F. Schilde.

Digitized by Google

Die aus Deutschland gekommenen Türme hat man in Amerika konstruktiv etwas geändert.

Das Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1900 brachte S. 1852 über eine grosse Turmanlage der Sulfitstofffabrik in Waterville, Maine, welche 54 500 kg Sulfitstoff täglich erzeugen sollte. Elf Türme von 40,5 m Höhe, 1,42 m innerem, 1,62 m äusserem Durchmesser sind wegen der in jener Gegend herrschenden heftigen Stürme in einem ca. 45 m hohen, 9,7 m Durchm. aus Ziegeln erbauten Turm untergebracht. Fig. 145 zeigt den Grundriss der Anordnung.

Das Mauerwerk ist in Zementmörtel ausgeführt und zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit innen noch mehrmals mit Zement

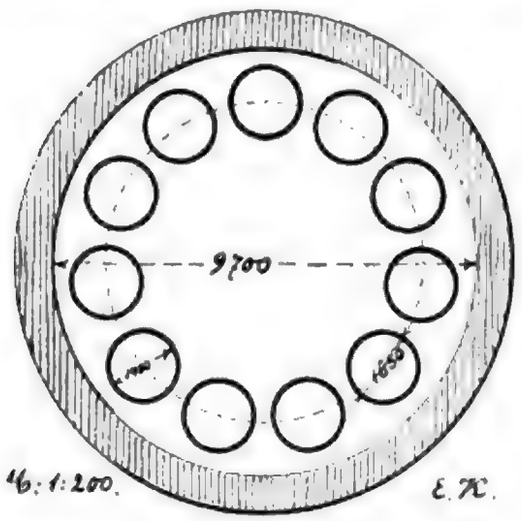


Fig. 145. Türme mit Sturmschutz.

angestrichen. Die Wandungen der inneren kleinen Türme bestehen aus bestem widerstandsfähigstem Nadelholz, meistens findet pitch-pine oder hard pine Anwendung.

Herr Schilde gibt dem Verfasser genaue Angaben über diese Türme und deren Betrieb.

Man teilt, wie auch bei uns nach Dr. Harpf (vergl. S. 314, Fig. 141), die hohen Türme in mehrere Etagen. Ausser dem unteren schrägen Rost r, unter den das SO_2 Gas eintritt, fügt man weitere nur von 3—4 Tragbalken gebildete Roste r_1 r_2 r_3 in den Turm ein und gibt jeder Etage oben und unten Füll- und Putztüren von etwa 0,6 m Höhe, 0,9 m Breite.

Dieses Einteilen in mehrere Etagen, wie aus Skizze Fig. 146 ersichtlich, hat grosse Vorteile für den Betrieb, besonders wenn man sie, wie in Amerika, 40,5 m hoch baut.

1) Jeder Rost hat weniger Last zu tragen und ist dadurch eine leichtere

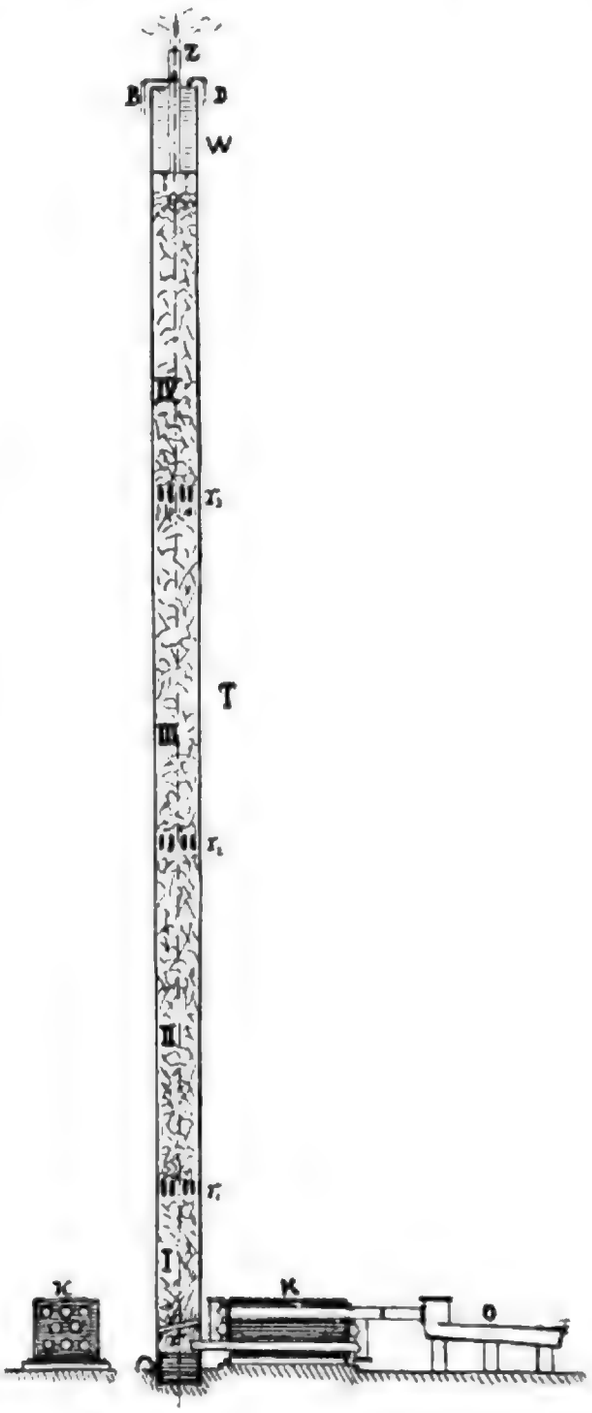


Fig. 146. Amerikanische Lösungsbereitung mit Turm.

Digitized by Google

Reinigung, Herausziehen vergipster Steine und besseres Nachrutschen ermöglicht.

2) Da jede Abteilung für sich beschickt wird, so braucht man nicht allen Tuff oder sämtliche Kalksteine auf ganze Höhe des Turmes zu heben, was um so mehr ins Gewicht fällt, als der meiste Steinersatz in den 2 unteren Etagen nötig wird.

3) Jede Etage kann mit beliebigen Steinen beschickt werden.

So liess Schilde im Sommer die untere Etage stets mit magnesiareichem Dolomit füllen, um mehr freie SO_2 in die Lösung zu bringen, was sich für die erzielte Weisse und die Bleichbarkeit des Stoffes als vorteilhaft erwies.

Auf Fig. 146 stellt ferner O den Schwefelofen mit 3,66 m langer Pfanne, K den Kühlkasten mit 8 Stück 300 mm weiten Kühlrohren aus 4½ mm dickem Blei dar. Der Kasten hat 3,66 m Länge, 2,15 m Breite, 1,85 m Höhe. Die Rohre sind durch Rohrkrümmer zu einer Schlange verbunden, die Gase durchlaufen nacheinander sämtliche Rohre. Das Kühlwasser läuft oben durch einige Tüllen auf die aussen befindlichen Krümmer, um diese mit zu kühlen. Die Kühlfläche im Kasten berechnet sich auf 28,5 qm und beträgt aussen (Krümmer) noch etwa 11,5 qm, so dass etwa 40 qm Kühlfläche zur Verfügung stehen.

Entgegengesetzt unseren Türmen, wo die Turmgase zwischen Wassergefäss und Turmmündung ins Freie treten, sind die Türme oben durch das Wasserbassin W verschlossen, nur ein durch die Mitte des letzteren gehendes Abzugsrohr Z von 152 mm l Durchm. gestattet den Abzug der stark Stickstoff und Kohlensäure haltenden Gase. Der Zug wird durch Dampf mittels eines in eine ganz feine Düse auslaufenden Blaserohres B bewirkt. Der Dampfdruck wird durch ein Dampfdruckreduzierventil je nach der Witterung unten eingestellt.

Fig. 146 stellt D das Ende des Pumprohres dar, welches kontinuierlich Wasser im Ueberschuss in das Bassin schafft. Das Zuviel kann in die Saugeleitung der Pumpe zurückgeführt werden; dadurch kommt die zum Heben des Wasserüberschusses nötige Arbeit der Pumpenarbeit zum grössten Teil wieder zu gute.

Auf diese Art ist es möglich, mit dem Turmbetrieb von jedem Wetter unabhängig zu sein, reichlich Wasser, reichlich Zug zu haben, mit wenig Luftüberschuss im Ofen 18—19 pCt. Gase zu arbeiten und eine an freier SO_2 reiche Lösung zu erzielen.

Mit einem solchen Turm, Kühler und grossem Ofen lässt sich nach Schilde bei günstiger kühler Witterung die Lösung für bis 9000 kg tr. Stoff, im Sommer für 7200 kg Stoff in 24 Stunden herstellen.

Wird angenommen, dass man mit Aufwendung von 12 kg Schwefel auf 100 kg Stoff auskommt, so werden

1080 bis 864 kg Schwefel Brutto
10 pCt. Verlust 108 „ 86 „
972 bis 778 kg Schwefel Netto,

d. h. 1944 „ 1556 „ SO_2 in den Lösungen stecken.

4 pCt. SO_2 Lösungen würden darnach hergestellt

unter günstigen Witterungsverhältnissen

$$\frac{1944 \cdot 100}{4} = 48600 \text{ l}$$

unter ungünstigen Witterungsverhältnissen

$$\frac{1556 \cdot 100}{4} = 38900 \text{ l},$$

d. h. also mit der beschriebenen Einrichtung leistet man bis 2025 l, unter ungünstigen Verhältnissen noch 1620 l 4 pCt. SO_2 Lösung in einer Stunde.

Vergleicht man die Dimensionen und Leistungen mit den auf S. 317 angegebenen des kleinen vierkantigen Turmes, so findet man alle massgeblichen Dimensionen etwa verdoppelt und die soeben ausgerechnete Leistung erklärt sich daraus als ganz gerechtfertigt.

Mehrturmsystem und SO_2 Rückgewinnung.

Der bekannte Zellstofftechniker Dr. Karl Kellner, früher in Görz, dann in Hallein-Oesterreich, hat vielfach nebeneinander

Digitized by Google

stehende kürzere oder sog. »gebrochene« Türme angewendet, die mit Kalkstein gefüllt und durch Rohrleitungen derart mit einander verbunden wurden, dass das Gas einerseits, Wasser resp. Lösungen andrerseits im Gegenstrom zirkulieren, bis die letzteren konzentriert genug sind, um kontinuierlich abzufliessen.

Es gibt eine grosse Zahl derartiger Lösungsbereitungseinrichtungen, die von Kellner selbst und von anderen Schriftstellern beschrieben sind.

Wer sich näher darüber informieren will, findet in C. Hofmanns Handbuch für Papierfabrikation II. Auflage S. 1474 und 1492, D. R. P. No. 68168, in der Papierzeitung v. C. Hofmann Jg. 1885 und 1894 Nr. 80/84, in M. Schubert's Cellulosefabrikation Berlin, Krayn, 1897 S. 56/62 u. a. a. O. eine ausgiebige Litteratur darüber.

Kellner wandte abweichend von Mitscherlich ein Sublimatorium, d. h. mit Ziegelstücken, Basaltsteinen und Koks gefüllte Kammern an und trieb das von sublimiertem Schwefel befreite Gas mittels Dampfstrahlgebläse durch einen aus horizontalen in Wasser liegenden Bleirohren bestehenden Kühler in die Türme.

Kellner hat zwei bis sechs Türme angewendet.

Verfasser sah in Oesterreich eine unter Benutzung der Kellner'schen Idee durchgeführte Lösungsbereitungsanlage mit sechs Türmen, jeder 1,4 m l. Durchm., 5¾ m hoch; fünf dieser Türme waren mit Kalkstein gefüllt. Die vier ersten Türme standen über dem Vorratsbassin für starke Kochlösung, die zwei letzten über dem für schwache Lösung. Das Ofengas trat unter dem Rost des Turmes I ein, oben unter dem hermetisch verschlossenen Doppeldeckel aus, wurde durch Tonrohre unter den Rost des zweiten Turmes u. s. f. bis unten in den letzten Turm geleitet und aus diesem oben abgesaugt.

Zwischen die Böden der Doppeldeckel der Türme I bis V wurde schwache Lösung aus dem Schwachlösungs-Vorratsbassin gepumpt, in Turm VI tritt frisches Wasser ein. Durch viele über die unteren Böden der Turmdeckel verteilte kurze Rohrstutzen träufelt die Schwachlösung auf die Kalksteine; in gleicher Weise wird das Frischwasser im sechsten Turme als Regen verteilt. Die von den ersten 4 Türmen ablaufenden Flüssigkeiten geben die in der Zusammensetzung ziemlich gleichbleibenden Kochlösungen, die Flüssigkeiten aus Turm 5 und 6 bilden die Schwachlösungen.

Die von den Kochern abgestossenen Gase wurden in der beschriebenen Anlage durch eine im fliessenden Wasser liegende Bleikühlschlange von etwa 50 m Länge, 200 mm Weite, also von etwa 3,2 qm Oberfläche teilweise kondensiert. Die kondensierte Flüssigkeit mit den rückständigen Gasen leitet man in ein stehendes zylindrisches Gefäss, in welchem Flüssigkeit und Gase sich trennen. Die Flüssigkeit oder Lösung fliesst in das Lösungs-Vorratsbassin, wird also direkt zum Kochen wiederverwendet. Die Gase aber werden behufs Absorption wieder in die Türme geleitet, so dass ein Verlust an SO_2 dadurch ganz ausgeschlossen erscheint.

Captain Ellis Vierturmapparat.

Herr Schilde berichtet dem Verfasser von der ausgezeichneten Ausbildung des Mehrturmapparates in Amerika durch Captain Ellis. Derselbe baut seine Türme aus 7,5 cm starken Bohlen in etwa 9,2 m Höhe, 5,1 m Länge und 1,37 m Breite. Die vier Schlote werden innen mit einer Pechlage und 2,5 cm dicken Brettern verkleidet.

Fig. 147 gibt eine Skizze dieser Einrichtung.

Die Gase werden auf dem Wege e d c b a durch diesen Vierturm gesaugt oder gedrückt. Wasser oder Schwachlösung tritt bei A ein, wird teilweise durch die Saug- und Druckpumpen P zur Zirkulation in den eigenen Kammern gezwungen, indem z. B. die Pumpe P_1 bei s_1 die Lösung entnimmt und nach t_1 drückt, wo sie oben

durch eine entsprechende Einrichtung über die Kalksteine oder den Tuff verteilt wird. Ein anderer Teil der Flüssigkeit tritt durch die Oeffnungen i von Kammer zu Kammer (I bis IV). Bei B tritt die konzentrierte Lösung aus und sammelt sich im Vorratsbassin für die Kochlösung.

Man soll in solchem Vierturmapparat die 4 pCt. SO_2 Lösung für 18 t tr. Stoff täglich gewinnen können. Das wäre eine nochmals doppelt so hohe Leistung des vorbeschriebenen amerikanischen Einzelturmes Fig. 146.

Nach der Erfahrung, die man im praktischen Betriebe mit den Turmbetrieben gemacht hat, ist man bei Anwendung künstlichen Zuges in den Einzel- und Mehrtürmen entschieden besser daran, als mit den ursprünglich von Mitscherlich eingeführten, wo man mehr von den Witterungsverhältnissen zu leiden hat.

Nach den günstigen Erfahrungen, die man in Oesterreich, Weissenborn bei Freiberg i. Sa. und Amerika mit Mehrtürmen bei Vermeidung grosser Höhen erzielt hat, kommt man zu dem Resultat, dass diese schon deshalb vorzuziehen sind, weil sie den Stürmen besseren Widerstand entgegen setzen und bei jeder Witterung gleichmässige Lösung liefern. Freilich ist zu ihrem Betriebe Saugung oder Pressung der Gase anzuwenden.

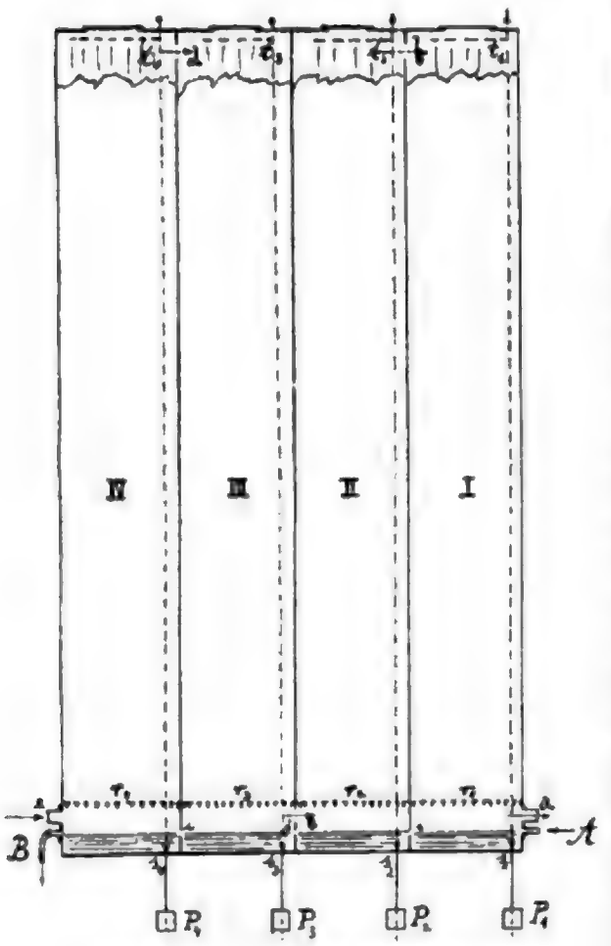


Fig. 147. Ellis Mehrturmapparat.

Bottich-Apparate.

Der vorgenannte Dr. Karl Kellner hat statt der Türme auch entweder neben- oder übereinanderstehende Bottiche benützt, die mit Kalkstein gefüllt und durch Rohrleitungen mit einander so verbunden sind, dass das Gas einerseits und die Lauge andrerseits im Gegenstrom zirkulieren.

Die Verhältnisse sind so gewählt, dass die Lösungen soweit konzentriert werden, dass sie sich zur Kochung des Holzes eignen.

Man hat versucht, diesen Apparat als eine Art Mitscherlich-Turm zu erklären.

Der parteilose Sachverständige muss sich ja wundern, dass in der so vorzüglich redigierten Muspratt, Chemie bearb. v. Stohmann und Kerl VI, S. 1741 das den Laien irreführende Urteil zu lesen ist:

»Das Verfahren von Kellner unterscheidet sich in seinen Grundzügen wenig von dem Mitscherlich'schen,«* aber schon: in der nächsten Spalte 1742 heisst es »Die Absorptionstürme Kellners unterscheiden sich von den Mitscherlich'schen nur insofern, als zwei oder mehrere Türme, die unter einander verbunden sind, benutzt werden Oder bei einer anderen Form der Absorptionsvorrichtung werden die Gase in ein System von untereinander verbundenen und mit Kalk oder Dolomit gefüllten Bottichen getrieben.«

Hier ist also nicht nur die andere Form, sondern auch das Durchtreiben der Gase zugegeben.

*) Hier hätte geschichtlich richtig stehen müssen „von dem Tilghman'schen".

Digitized by Google

Ehe nun näher auf die augenfälligen Unterschiede zwischen Turm- und Bottichsystem eingegangen wird, sei zunächst eine Beschreibung des Fig. 148/49 dargestellten Kellner'schen Bottichapparates gegeben.

Es sind 5 Bottiche A_1, A_2, A_3, A_4 und B terrassenförmig übereinander angeordnet. Die Bottiche A sind genau gleich gross und gleich armiert. Auf falschem Rostboden r ruht eine Kalksteinschicht, zwischen dem Boden und Rost befindet sich eine Bleirohrschlange mit feinen Löchern zur Verteilung durchtretender Gase. Der fünfte Bottich B ist kleiner, hat keinen falschen Boden und nur ein Eintrittsrohr a mit durchlöcherter Bleirohrschlange am Boden, in welche das in Schwefel- oder Kiesöfen entwickelte gekühlte und gereinigte Gas mittelst eines Kompressors eingetrieben wird. Die oberen Boden der 4 Bottiche B, A_4, A_3 und A_2 haben die gleichgestalteten U-Rohre t, um die Gase vom untersten Bottich in das Schlangenrohr unter den Rost r des Bottichs A_4 zu leiten, ebenso die Gase von A_4 oben unter den Rost r des Bottichs A_3 u. s. f., das in A_1 noch übrig bleibende Gas entweicht durch das Rohr b des oberen Bodens in die Atmosphäre. Durch das Rohr w im oberen Boden des Bottichs A_1 wird Wasser oder Schwachlösung eingepumpt. Die hier eingeführte Flüssigkeit tritt durch Rohr und einstellbare Hähne h von A_1 nach A_2 etc. und schliesslich von A_4 nach B über, um als genügend konzentrierte doppeltschwefligsaure Kalklösung aus B durch einen Lösungsmesser P zu gehen und in das Vorratsbassin für Kochlösung abzufliessen. Wasserstände s an jedem Bottich ermöglichen die Einhaltung richtiger Flüssigkeitshöhen in den Bottichen, Mannlöcher aus Hartblei die Füllung und Reinigung der Bottiche.

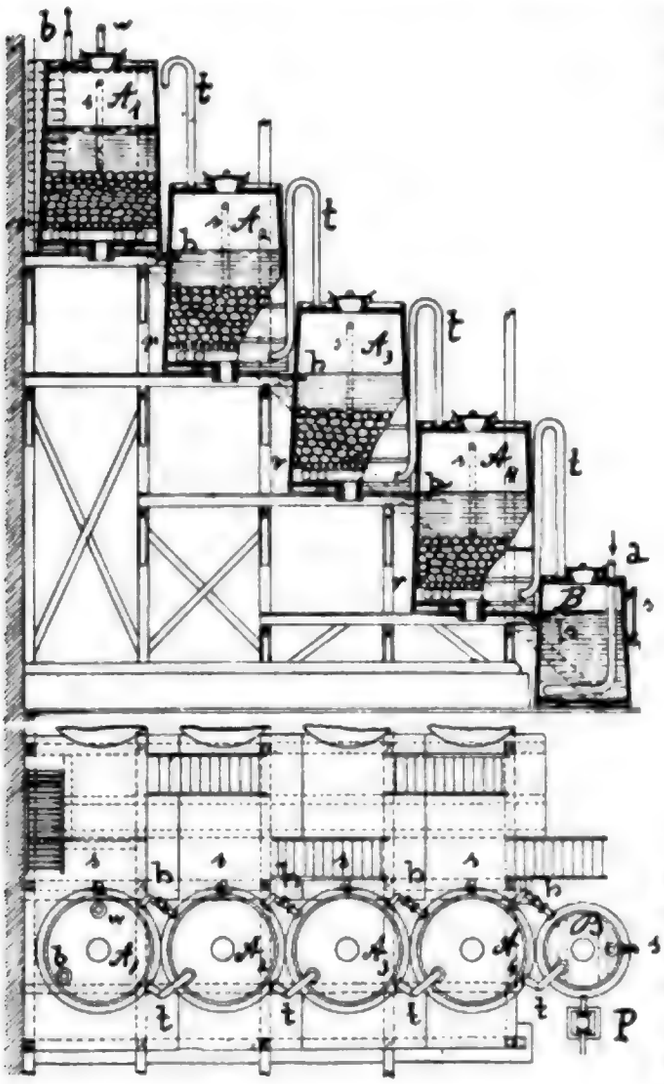


Fig. 148 und 149. Dr. K. Kellner. Bottichapparat.

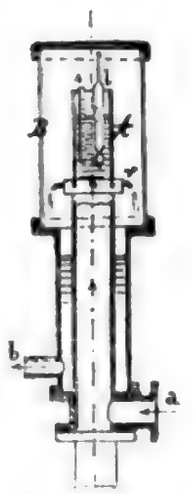


Fig. 150. Dr. Kellners Lösungsmesser.

Sehr sinnreich ist der Kellner'sche Lösungsmesser Fig. 149 bei P angebracht und Fig. 150 in Skizze veranschaulicht. Von a dringt die fertige Lösung vom letzten Bottich B des Bottichapparates in das mittlere Rohr des Lösungsmessers; dieses Mittelrohr endet in einem Ring r, der Ansätze r zum Ausfliessen der Lösung hat und in welchen ein Glasrohr A eingekittet ist. Das Mittelrohr ist unten von

Digitized by Google

einem äusseren Rohrstück mit dem Abflussstutzen b umgeben und trägt auf seinem oberen Flansch einen Rand zur Aufnahme eines zweiten Glasrohres B, welches oben durch Deckel abgedeckt ist. In der Flüssigkeit im Glasteil des Mittelrohres schwimmt ein Aräometer l zum Ablesen der Lösungsstärke,* ferner hängt am Rande eine Skala s, die den Ueberdruck in cm ablesen und auf Grund einer empirischen Tabelle die Menge der pro Minute oder Stunde durchfliessenden Lösung bestimmen lässt.

Prüfen wir diese von Kellner eingeführten Bottichapparate auf deren Aehnlichkeit mit den Türmen, so schliessen erstere sich an die seit Alters, jedenfalls viel vor den Türmen benutzten Anreicherungsapparate der chemischen Industrie an, sie erinnern an den S. 287 beschriebenen Gerland'schen Apparat nach dem englischen Patent 1863 und haben nur das mit dem Mitscherlich-Turm gemein, dass man eben doppeltschwefligsaure Kalklösungen, aber diese im Gegensatz zum Turmbetrieb mit Leichtigkeit freie SO_2-reicher, herstellt.

Die Form beider Einrichtungen hat keine Aehnlichkeit mehr, wie jeder Laie bei Vergleich der Fig. 140 und Fig. 148/149 erkennen kann. Die Vorgänge im Turm und Bottichapparat unterscheiden sich wesentlich. Im Turm sind schwach benetzte Kalk- resp. Tuffstücke mit dem unter geringem Druck durch den vertikalen Turm ziehenden Gase in Berührung. Am Bottichapparate unterscheiden wir einen Anreicherungsbottich B Fig. 148/49, in welchem die Kalksteine ganz fehlen, in den übrigen Bottichen A_1 bis A_4 liegen die Kalkstücke vollständig in der Flüssigkeit, die Gase werden durch einen Kompressor stossweise in perlförmigen Reihen zwischen den Steinen durch die sie umgebende Flüssigkeit gedrückt, oder mittels Pumpe durchgesaugt; es vollzieht sich also in beiden Einrichtungen ein wesentlich verschiedener physikalisch-chemischer Vorgang mit einem wirtschaftlich günstigeren Effekt.

Im Turm findet eine Absorption der SO_2 an den von Wasser benetzten Steinflächen, im Kellner-Bottich eine Massenabsorption der SO_2 in Wasser statt.

Hierüber war übrigens schon früher S. 119 gesprochen.

Man ist bei Benutzung des Kellner'schen Bottichapparates vollständig unabhängig vom Wetter, hat den Apparat gewöhnlich unter Dach und Fach, braucht daher Stürme und Unwetter nicht zu fürchten.

Die beim Betriebe oben offener Türme u. U. nicht ausgeschlossenen Verluste an SO_2 in die Luft lassen sich beim Bottichapparat viel leichter kontrollieren und vermeiden.

Man kann auch mit dem Bottichapparat durch Aenderung in der Kalksteinfüllung und durch Verändern der Durchgangsgeschwindigkeit der Lösungen und der Gase durch die Bottiche die Menge und Zusammensetzung der Lösungen leicht verändern.

Reinigung der Gase von Schwefelsäure.

Bei Herstellung der Gase war S. 310 die Reinigung derselben von SO_3 mittels Eisenspänen erwähnt; die dort beschriebene Befreiung von SO_3 wird von vielen Chemikern angezweifelt, ja man glaubt, dass durch erstmalige Bildung von Eisenoxyd und Reduktion desselben in Eisenoxydul das Uebel nur noch verschlimmert und noch mehr SO_2 in SO_3 übergeführt werde. Wolesky*) schlägt daher statt Eisen Kupfer vor. Einfacher ist es, die Ofengase einfach in Wasser zu waschen, man presst oder saugt das Gas durch einen Wasserbottich. Das Wasser reichert sich allmählich mit Schwefelsäure (bis zu etwa 40° Bé) an.

*) allerdings nur aräometrisch, was nach dem heutigen Stande der Betriebspraxis nicht mehr genügt, aber doch auch wesentliche Aenderungen der Lösungszusammensetzung erkennen lässt.

*) C. Hofmann. Handbuch der Papierfabrikation, II. Auflage S. 1473.

Digitized by Google

Kammerapparate.

Statt der Kalksteine, welche in den Türmen angewendet werden und die Kellner in seinem Apparate benützt, hat man auch Kalkmilch angewendet.

W. Flodquist in Gothenburg (Schweden) hat das Verdienst, eine sehr einfache Einrichtung erfunden, ausgebildet und in die Praxis eingeführt zu haben, die eine gute gleichmässige Lösung herstellen lässt. Herr Professor Dr. P. Klason-Stockholm sagt über das »Kammersystem für Säuredarstellung«*) vom Papiermeister Flodquist in Mölndal bei Gothenburg, es sei das einzige System, welches nach seiner Meinung sich dauernd lebensfähig erweisen würde.

Flodquist wendet bis zu 10 in gleicher Höhe gemauerte geschlossene Kammern an, die zu $^3/_4$ mit Kalkmilch gefüllt sind. das SO_2-Gas wird durch einen Exhaustor vom Ofen durch sämtliche Kammern durchgesaugt. Jede Kammer hat zu dem Behufe eine von der Decke bis nahe an den Boden reichende Scheidewand, so dass das Gas gezwungen ist, von jeder Scheidewand aus unten in die Kammerflüssigkeit tretend, die ganze Flüssigkeitssäule zu durchstreichen. Frische Kalkmilch tritt in der letzten Kammer zu und tritt selbsttätig von Kammer zu Kammer, das SO_2-Gas wird im Gegenstrom durch die Kammern gesaugt. In der für die Kalkmilch letzten, für das Gas ersten Kammer läuft die Lösung in gewünschter Stärke ab.

Dougall-Bottichapparate.

Ein diesem Kammersystem ganz ähnliches Verfahren ist 1885 dem Engländer Dougall in Amerika unter Patent-Nr. 311595 patentiert.**) Er nimmt statt der Kammern drei oder mehr auf gleicher Höhe stehende geschlossene Bottiche, in denen sich Kalkmilch befindet, welche durch Rührwerke in Bewegung erhalten wird. Atmosphärische Luft wird mittelst eines Gebläses durch die Schwefel- oder Kiesöfen gedrückt und das SO_2-Gas unter Druck mittels Rohrleitung, welche unter dem Flüssigkeitsspiegel des ersten Bottichs mündet, gedrückt; von dem ersten Bottich wird das übrigbleibende Gas weiter durch entsprechende Rohre in die Flüssigkeiten des zweiten und dann des dritten Bottichs gepresst, um von SO_2 so gut wie befreit durch ein offenes Rohr des Deckels des dritten Apparates ins Freie zu strömen.

Dieses Durchdrücken des Gases wird solange fortgesetzt, bis im ersten Apparat die Lösung stark genug ist, dann wird das Durchtreiben des Gasstromes unterbrochen, die Lösung aus Bottich 1 abgelassen und, nachdem dies geschehen ist, werden die 3 Bottiche durch Hähne und Verbindungsstutzen über dem oberen Boden in Kommunikation gesetzt und im letzten dritten Bottich so viel Kalkmilch nachgegeben, bis alle drei Bottiche soweit gefüllt sind, dass die Einleitungs- resp. Ueberleitungsrohre vom Ofen resp. von den vorhandenen Bottichen wieder genügend tief in die Flüssigkeit tauchen.

Nun werden die Kommunikationswege der Flüssigkeiten in den Bottichen wieder geschlossen, der Luftkompressor wieder in Tätigkeit gesetzt und die neue Sättigung einer weiteren Portion Lösung im ersten Bottich findet ihren Fortgang.

Dougall arbeitet also mit seinem Apparate periodisch. Statt Luft durch die Oefen zu drücken, kann man selbstverständlich auch die Abgase vom letzten Apparate absaugen.

E. Partington-Apparat.

Edward Partington hat einen Apparat konstruiert und patentieren lassen, der drei Bottiche in terrassenförmiger Aufstellung zeigt. Die SO_2-Gase und -Flüssigkeiten gehen im Gegenstromprinzip, das erstere von unten nach oben, die letzteren

*) Wochenblatt, Jg. 1900 S. 2247.

**) Nähere Beschreibungen und Skizzen der Einrichtungen finden sich in dem amerikanischen Patentblatt, in Hofmanns Papierzeitung Jg. 1885 S. 801 und Max Schubert, Cellulosefabrikation II. Aufl. Krayn Berlin 1897 S. 67.

von oben nach unten durch den Apparat. Am unteren Bottich wird die fertige Lösung kontinuierlich abgelassen. Partington verwendet wie Dougall Rührwerke zur mässigen Bewegung der Flüssigkeit.

Ernst Porak's Apparat.

Statt der drei nebeneinander, auf gleicher Höhe stehenden Kalkmilch- und Absorptions-Bottiche kommt Ernst Porak mit zwei solchen Gefässen aus. Einem in Dingler's polyt. Journal Jahrgang 1897 Nr. 7 und 8 erschienenen Aufsatz des Herrn Professor Dr. A. Harpf in Przibram, Böhmen, über seine Beobachtungen an einem solchen Apparate in Moldaumühl (Böhmen) entnehme ich mit gütiger Erlaubnis des Autors folgende Einzelheiten.

Fig. 151 gibt einen Aufrissschnitt der kompletten Einrichtung. A ist ein Schwefelofen aus Schmiedeisenblech mit einem 8 mm dicken Einsatz aus Schmiedeisenblech, der Zwischenraum zwischen Aussen- und Einsatzblech ist mit Sand gefüllt; durch Abschrauben des Deckels kann der Einsatz jederzeit herausgenommen und ausgewechselt werden. Bei 1,84 qm Brennfläche kann man bei richtigem Zuge in 24 Stunden 1000 kg Schwefel (à Stunde also 41⅔ kg) verbrennen. Das sich entwickelnde Gas wird bereits im Ofen durch ein von dem wagrechten Deckel und den Seitenwänden gebildetes Bassin, in welches Wasser tritt und abfliesst, gekühlt.

Moldaumühl benutzte teils regenerierten Sodafabrik-Schwefel von Aussig und sizilianischen IIa vantaggiata Rohschwefel, welche Sorten bei Prüfung 0,023 resp. 0,021 pCt. Asche aufwiesen.

Das schmiedeiserne Rohr B von 150 mm l. Durchmesser und 2 mm Wandstärke führt das Gas in einen Kühler C aus 9 Bleirohren von 150 mm l. Durchmesser und 5 mm Wandstärke bestehend, welche in zwei Reihen in einem 4000 mm langen, 1600 mm breiten, 720 mm hohen Holzkasten angeordnet sind. Die neun Rohre gehen durch die Seitenwände des Kastens und sind an den Enden mit Holzstopfen verschlossen, die Verbindungsstutzen der Rohre untereinander befinden sich innerhalb des Kastens. Die Kühlfläche berechnet sich auf etwa 19 qm. — In den Kühlkasten lief Wasser von etwa 14° C ein und floss mit etwa 17° C ab. Die hölzernen Verschlussstopfen gestatten eine bequeme Reinigung der Rohre.

Die gekühlten Gase werden durch das Hartblei-Rohr I, von 100 mm l. Weite und 5 mm Wandstärke, mittels eines Wasserstrahlgebläses S von 70 mm Düsenweite angesaugt. Das Wasser (resp. die Flüssigkeit) zum Betriebe des Gebläses S wird durch die Pumpe E aus dem Bottich G entnommen und mittels 110 mm l. Durchm. Rohr F_1 nach S befördert. Gas und Flüssigkeit werden durch das Fallrohr F_2 von 150 mm l. Weite in den Bottich

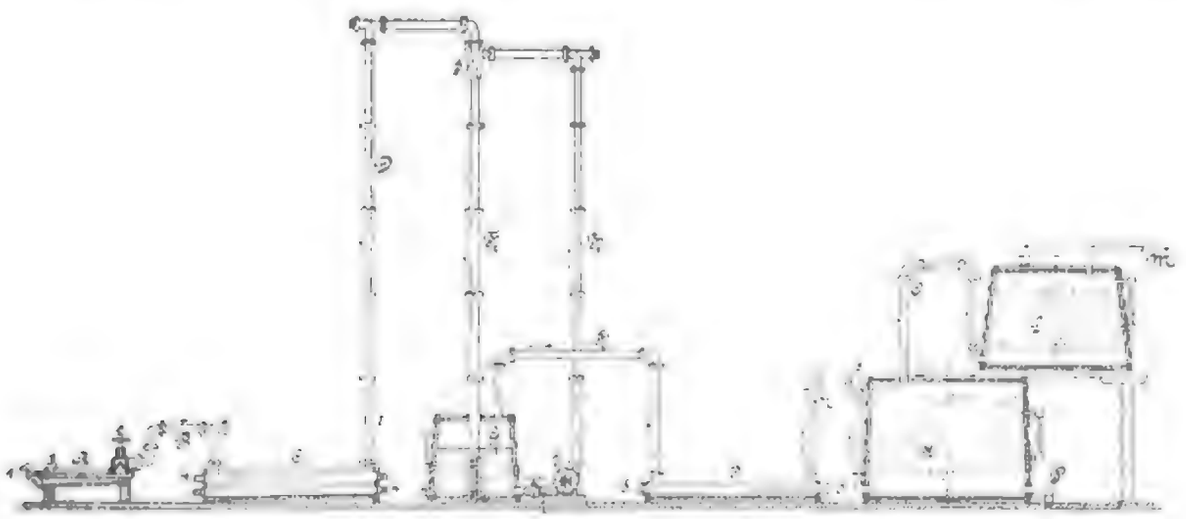


Fig. 151. Ernst Porak's Lösungsbereitungs-Apparat.

Digitized by Google

zurückgeführt. F_2 muss in die Flüssigkeit von G eintauchen, wodurch das Gas gleichzeitig gewaschen wird. Der Bottich ist aus 50 mm starken, gesunden Holzdauben gefertigt und misst 2,1 m l. Durchm. unten, 1,8 m l. Durchm. oben und ist 1,8 m l. hoch; er besitzt links in der Mitte ein Flüssigkeitsstandglas, unten einen Ablass, resp. Reinigungshahn, rechts unten einen Hartbleischieber für Durchgang und Abschluss der Flüssigkeit aus G nach der Pumpe E. Durch die Wirkung der bei 10 m Druckhöhe 500 Umdrehungen machenden Pumpe E und des Wasserstrahlgebläses S wird in G Druck erzeugt, dadurch wird das gewaschene Gas durch das Hartbleirohr H von 100 mm l. Durchm. und 5 mm Wdst. in einen zweiten Kühler J (etwa halbe Kühlfläche von C) getrieben, von wo es durch Uebertrittsrohr N in einen mit 25 cbm Kalkmilch gefüllten Bottich von 30 cbm Inhalt, von diesem wieder durch Uebertrittsrohr O nach Bottich L gleicher Grösse und gleichen Inhalts tritt. Das bei M ins Freie tretende Gas besteht aus nicht absorbierbarem Stickstoff und Sauerstoff.

Das Gehäuse und das Treibrad der Zentrifugalpumpe E besteht aus einer Hartbleilegierung, die Welle ist aus Stahl gefertigt und, soweit sie in der Pumpe steckt, mit Bronzemantel umkleidet. Bei 700 Umdrehungen und 10 m Druckhöhe soll sie 1200 l pro Minute heben und 5,3 PS. zum Betriebe erfordern. Es stellte sich später heraus, dass 7 m Druckhöhe für den Betrieb vollkommen genügt, und sie würde dann bei sonst gleichen Umständen nur 3,7 PS. zum Betriebe nötig haben.

Da im zweiten Kühler J etwas Druck herrscht, so wurde vorgezogen, die Uebergänge von Rohr zu Rohr durch gebogene Hartbleirobre aussen (5) zu schaffen.

Die von Harpf beobachteten Temperaturverhältnisse waren folgende:

In B knapp über Kühler C 360° C
ohne Kühlung des Ofens

	ohne Kühlung	mit Kühlung des Ofens
in Rohr D, bei Punkt I	23,5° C	10° C
in Rohr H, knapp vor J	29,0° C	—
in Rohr N, bei Punkt II	21,0° C	5,5° C

Dabei wird der Bottich G mit kaltem Wasser beschickt; dasselbe hat nach dreistündigem Betriebe, nach welcher Zeit es wieder erneuert wird, folgende Bestandteile in 100 ccm enthalten:

Probe	I	II
SO_2	1,344 g	0,704 g
SO_3	0,100 „	0,098 „
Flugasche	0,0154„	0,00075„

Schwefelblumen waren vorhanden, wurden jedoch nicht bestimmt. Dieses Wasser kann in der Zellstofffabrikation (event. nach Filtration durch Kies und Sand) Mitverwendung finden.

Die beiden Lösungsbottiche K und L sind aus 75 mm starken Lärchenholzdauben solide gebaut und je mit sechs Eisenreifen zusammengehalten; sie haben 3650/3850 mm l. Durchm. und 2700 l. Höhe, haben, wie schon erwähnt, 30 cbm Inhalt und werden mit 25 cbm Kalkmilch gefüllt, mittels Schnecke und Schneckenrad wird ein aus Holz gebauter Rührer mit bronzeverkleideter Welle 2—3mal pro Minute umgedreht. Standgläser ermöglichen die Erkennung des Flüssigkeitsstandes. Da diese Bottiche dicht gegen inneren Druck sein müssen, geht die stehende Rührwelle oben durch eine entsprechende Bronzestopfbüchse, unten geht sie auf Bronzezapfen in einem bronzenen Stützlager. Die gekühlten Gase gehen von N eingeleitet durch die Flüssigkeit des Bottichs K. und dann durch O nach L. wo alle SO_2 absobiert wird und aus M nur SO_2freie Gase austreten.

Der Betrieb dieses Apparates ist periodisch. Man treibt solange Gas durch die Bottiche, bis die am Standglase des Bottichs K entnommene Lösung die gewünschte Stärke hat, stellt die Pumpe E

Digitized by Google

ab und lässt die Lösung durch einen Hahn P in ein Vorratsbassin abfliessen. Darauf wird die bereits SO_2 enthaltende Lösung von L nach K durch ein nicht mitgezeichnetes Rohr abgelassen, L wieder mit neuer Kalkmilch gefüllt und die Pumpe E wieder in Gang gesetzt; dabei ist darauf zu sehen, dass der Schwefel im Ofen wieder in Brand kommt.

Die Kalkmilch muss kalt in den Bottich L kommen. Der gebrannte Kalk wird daher vorher in grossen Gruben gelöscht, abkühlen gelassen, dann mit Wasser verdünnt und die Milch über einen Sandfang und durch eine Waschtrommel geleitet.

Nach Harpfs Analyse enthielt eine länger an der Luft gelegene Probe des gebrannten Kalkes

27.45 pCt. Glühverlust (CO_2 und H_2O)
0.09 „ Al_2O_3
7.25 „ Mg O
65,51 „ Ca O
Spuren von Fe_2O_3 und SiO_2.

Die Reinheit des Kalkes in Bezug auf Eisen ist für die Zellstofffabrikation von hohem Wert.

Harpf und die Beamten in Moldaumühl haben gelegentlich die Gase in den Saug- und Druckleitungen untersucht und
in der Saugleitung 5.58—9.6 Vol.-pCt. SO_2,
in der Druckleitung 12,8 – 23,7 „ „ SO_2
konstatiert.

Da nun (wie auch früher S. 308 ausgeführt) der theoretische Maximalgehalt bei 0° und 760 mm Luftdruck beim Verbrennen von Schwefel an der Luft nur 20,99 Vol.-pCt. beträgt, so erklärt sich der hohe Prozentgehalt in der Druckleitung einfach daher, dass das geprüfte Gasgemenge sich unter Ueberdruck befindet.

Harpf beurteilt in seiner Arbeit den Porak-Apparat, wie er betont, vom praktischen Standpunkte aus und sagt wörtlich:

> In der Saugleitung herrscht Depression; der Zug ist ein kräftiger, ein Ausschlagen des Gases zur Ofentür wird vermieden, die Verbrennung ist vollständig und Sublimation bei regelmässigem Betrieb fast ausgeschlossen.

Insbesondere technisch wichtig aber ist es, dass das Gas unter Ueberdruck in die Kalkmilch eingepresst wird, dass wir folglich in der Druckleitung, wie die Analysen zeigen, in einem kleinen Volumen Gasgemenge einen sehr grossen Gehalt an Schwefeldioxyd bekommen, was als eine Folge der sinnreichen Einschaltung von Druckbottich G, Pumpe E und Injektor S zwischen Schwefelofen und Absorptionsgefäss zu betrachten ist. Infolge der doppelten Kühlung und Komprimierung nehmen die Gase ein kleines Volumen ein, sind sehr konzentriert und werden daher, wie bekannt, bedeutend besser absorbiert als dünnes Gas, was sowohl für die Darstellung der Sulfitlaugen als auch für alle anderen Zwecke, wo SO_2 in Flüssigkeiten gelöst werden soll, von grossem Werte ist. Damit ist mein Urteil über den neuen Apparat im wesentlichen bereits gegeben.

Weitere Merkmale desselben sind:

Die Flüssigkeit, welche mit SO_2 behandelt werden soll, wird nur sehr wenig bewegt, kann aber, wenn gewünscht, vollkommen ruhig stehen; ein Auspeitschen bereits gelöster schwefliger Säure findet somit nicht statt. Kompressoren, sowie Ventilatoren, welche ersteren teurer sind, während die letzteren, da sie ihrer Grösse wegen aus Eisen gemacht werden müssen, sehr bald zerfressen sind, werden hier gänzlich vermieden; ebenso Dampfinjektoren, welche das Gas zu sehr erwärmen. Man arbeitet mit gewaschenen, aschenfreien, reinen Gasen, der Kraftbedarf ist gering, die Bedienung einfach.

Der Apparat ist daher auch billiger als viele andere Konstruktionen, da er ja ausser der Pumpe und dem Schwefelofen nur aus Bleiröhren und Holzbottichen besteht. Drei solche Apparate arbeiten gegenwärtig in Moldaumühl und es erzeugt jeder in 24 Stunden 40 - 50 cbm doppeltschwefligsaure Kalklauge von 5 bis 6° Bé., d. i. mit 3,5 bis 4 Proz. Gesamt-SO_2; die Kosten eines solchen Apparates stellen sich samt Lizenz und Montierung auf 5000 fl ö. W. Es ist selbstverständlich, dass der Apparat auch je nach der Art des Betriebes grössere Mengen verdünnter Laugen liefert, andererseits aber auch stärkere Laugen erzeugen kann, falls solche gewünscht werden."

Harpf schliesst seine Beurteilung nach Besprechung einiger ähnlicher, aber misslungener Konstruktionen mit den Worten:

> Porak benutzt die Flüssigkeit in seinem Druckbottich G erstens zum Transport der Gase, also zum Betrieb des Injektors S mittels der Pumpe E, zum Ansaugen und Weiterdrücken, und zweitens gleichzeitig zum Waschen der

Digitized by Google

Gase, — und leitet dieselben dann erst in einem hochkonzentrierten ruhigen Strom in die zur eigentlichen Absorption bestimmten Gefässe; darin liegt vor allem, meiner Ansicht nach, sowohl die Neuheit als auch der technische Wert der Erfindung."

Die Wiedergewinnung der SO_2 in Moldaumühl wird nach Harpf so gehandhabt: Das Abgas der fünf Kocher, welche in 16 bis 24 Stunden bei einer Endtemperatur von 135—145° C. fertig gekocht werden, geht in einen Kühler und dann in einen grossen Holzbottich, in welchem sich etwas Wasser befindet und das Kondensationsprodukt, eine wässerige Lösung von schwefliger Säure, ansammelt, die von Zeit zu Zeit der fertigen Sulfitlösung zugeteilt wird. Das übrige nicht kondensierte Gas wird in die Lösungsbottiche Fig. 151 K und L langsam eingeleitet und vermehrt den Gehalt der Flüssigkeit an freier schwefliger Säure. Durch diese Wiedergewinnung erreicht die Fabrik Moldaumühl, wie unten nachgewiesen wird, eine grosse Ersparnis an S oder SO_2.

Sehr wertvoll ist die Mitteilung einer Tabelle in Harpfs Publikation über 29-Monate-Betrieb der Moldaumühl. Nach titrimetrischen Bestimmungen hatte die für den Betrieb benötigte erzeugte Kochlösung 3,556 pCt. Gesamt-SO und etwas mehr als 1 pCt. Calciumoxyd enthalten.

1 cbm Lösung enthielt demnach 17,78 kg Schwefel, der in der Betriebszeit auf 1 cbm Lösung verbrannte Schwefel betrug aber nur 11,12 kg, es waren also 6,66 kg Schwefel durch die Wiedergewinnung zurückgewonnen, d. h. 37 Prozent des theoretisch notwendigen Quantums. Man erkennt daran den hohen Wert der Abgaswiedergewinnung, resp. den Nutzen für die Fabrikation.

Auf 100 kg lufttr. Stoff brauchte Moldaumühl nach der Fabrikationstabelle durchschnittlich:

0,45 Festmeter Holz
1150 l Lösung
12,62 kg Schwefel
11,17 kg gebrannten Kalk (Ca O).

Gewonnen wurde weicher, leicht bleichbarer Ritter-Kellner-Stoff.

Verfasser kann aus eigener dreijähriger Praxis diesen Zahlen folgendes einer kleineren, nach Mitscherlichs Verfahren arbeitenden Anlage gegenüberstellen.

Auf 100 kg lufttr. Stoff werden nach 30monatigen Betriebsergebnissen durchschnittlich verbraucht:

0,625 rm ∞ 0,43 Fm. Holz
810 l Lösung
14,47 kg Schwefel (bei unvollkommener Wiedergewinnung)
20,6 kg roher Tuff (entsprechend 12,73 Ca O)
56 kg Ia. Stein-Kohlen zum Kochen.

Es wurde harter Ia. Mitscherlichstoff erzeugt, aber nebenher auch IIa. und IIIa. aus den Aesten gewonnen und zur durchschnittlichen Berechnung auch die letzten Stoffe mitberücksichtigt.

Aus den weiter oben gedruckten Angaben des Herrn F. Schilde hält man in Amerika 12 kg Schwefelverbrauch auf 100 kg Stoff für anstrebenswert. Nach Mitteilung eines anderen mit den amerikanischen Verhältnissen vertrauten Herrn arbeiten dort sehr viele Fabriken mit 15 kg Schwefelverbrauch auf 100 kg Stoff. Vereinzelt braucht man noch mehr, bis 22 kg Schwefel auf 100 kg Stoff.

In der Litteratur ist andrerseits von einigen kontinentalen Anlagen 11 kg Schwefelverbrauch auf 100 kg lufttr. Stoff als erreicht bezeichnet worden.

[Dr. A. Frank's Apparat.

Dr. Frank-Charlottenburg hat bereits 1887 mit Recht auf die Erschwerung der Lösungsherstellung unter Anwendung von Kalkstein in Türmen und Bottichapparaten hingewiesen, dabei kritisiert er abfällig beim Turmbetrieb das Abhängigsein von der Witterung, an den Bottichapparaten die Notwendigkeit, einen Kompressor zum Durchtreiben der SO_2Gase anwenden zu müssen und hebt an beiden Apparaten die Uebelstände der allmählichen Vergipsung und Verschlammung hervor, welche zu einer unregelmässigen Zusammensetz-

Digitized by Google

ung der Lösungen und zu Betriebsunterbrechungen führen. Er gibt der Milch aus Aetzkalk den Vorzug, da von ihr die Aufnahme der SO_2 energischer und vollständiger geschehe und die Oxydation in SO_3 verringert werde, die Apparate kleiner würden, auch der Kalkgehalt der Lösung von vornherein bestimmt und leicht reguliert werden könne.

Er äusserte sich bei der Gelegenheit auch über die Nachteile des Durchsaugens des SO_2-Stromes. Ein Saugeejektor für Herstellung von 25—30 cbm Lösung braucht so viel Dampf, wie eine 30 PS Dampfmaschine. Ein zweiter Fehler der Durchsaugung ist, dass die Sättigung der Lösungen bei Unterdruck beschränkter ist als bei Ueberdruck. (Ein Glas Selterswasser verliert bei Unterdruck schnell seine Kohlensäure!)*

Dr. Frank arbeitet aus diesen Gründen mit Kalkmilch aus gelöschtem Aetzkalk mit Druck und hat bereits viele Lösungbereitungsanlagen im letzten Jahrzehnt ausführen lassen, die zu sehr guten Betriebsergebnissen führten. Auch ist der Apparat mehrfach nachgebaut.

Der Frank'sche Apparat und die Arbeitsweise mit demselben.**)

Es wird in einem ganz geschlossenen Eisenrohr mit flachgedrücktem Querschnitt, welches zwischen gusseisernen Kopfwänden eingesetzt und verdichtet und rings von Kühlwasser eines eisernen Wasserkastens umgeben ist, auf einer besonderen Einsatzpfanne Schwefel (bis zu 1500 kg in 24 Std.) unter leicht und sicher regulierbarer Luftzupressung mittelst einer Luftpumpe verbrannt. Die Gase sollen bis zu 15 pCt. SO_2 enthaltend erzielt werden können.

An den Ofen schliessen sich ein Vorkühler, ein Staubfänger, ein Schlangenkühler und ein kleiner Wascher an. Letzterer hält die geringen Mengen SO_2 zurück.

Die gekühlten und gereinigten Gase treten in eine Absorptionsbatterie, zunächst in einen grösseren geschlossenen Bottich mit verdünnter Lösung und passieren dann zwei kleinere Bottiche mit stärkerer Kalkmilch, die terrassenartig aufgestellt sind. Alle drei Bottiche haben Rührwerke. Der letzte, am höchsten stehende Bottich empfängt die starke frische Kalkmilch und die letzten Gase, er darf offen sein, da die letzten Spuren SO_2 hier sicher absorbiert werden. Der mittlere gleich grosse Bottich ist geschlossen, ist von gleicher Grösse des letzten und empfängt die Kalkmilch des letzten Bottichs, nachdem sein vorheriger Inhalt in den ersten grösseren Bottich abgeflossen war.

In dem ersten Bottich wird die Kalkmilch mit Wasser verdünnt. Es findet auch hier eine periodische Arbeit statt.

Es werden zwei Apparatgrössen gebaut. Der grössere Apparat liefert 20 cbm, der kleinere 10 cbm auf einmal. Und da die Arbeitsperiode inkl. aller Umfüll- und Nebenarbeiten nur 7 Stunden beansprucht, werden 54—60 resp. 30—35 cbm Lösung in 24 Stunden hergestellt werden können.

Es soll Sulfitlösung aus Kalk, Dolomit und reiner Magnesia bis zu 10° Bé mit viel freier SO_2 erzeugt werden können.

Dr. Frank leistet Garantie, dass von 100 kg 98prozentigem Schwefel 95 kg reiner Schwefel in die Lösungen übergeht. Bei J. Spiro & Söhne in Böhmisch Krummau u. in Kymmene-Bruk, wo u. a. Frank'sche Apparate eingeführt wurden, will man 96,8—97 kg

*) Wie unpraktisch es ist, mit Saugung zu arbeiten, ist am besten bei der Titration der Sulfitlösungen zu erkennen. Saugt man nämlich die zu untersuchende Lösung mit dem Munde in die Pipette, so erhält man einen merklich niedereren Gehalt an SO_2, als wenn man die Lösung durch Blasen in die Pipette aufsteigen lässt. Es entbindet sich schon bei dem geringen Unterdruck, der durch Saugen mit dem Munde hergestellt wird, ein Teil der freien SO_2 aus der Lösung. Aus diesem Grunde sind denn auch die mittels Durchsaugung der Gase durch die Kalkmilch hergestellten Lösungen stets viel SO_2-ärmer und verhältnismässig Kalk-reicher als die, welche unter Druck erzeugt werden. Es ist also theoretisch ganz verwerflich, mit Unterdruckapparaten Sulfitlösungen herzustellen.

**) Nach Max Schubert. Die Cellulosefabrikation II. Aufl. Berlin 1897. M. Krayn.

Digitized by Google

Schwefel auf 100 kg 98prozentigen S in den Lösungen als 193,6—194 kg SO_2 nachgewiesen haben.

Dr. Frank zieht einen Vergleich:

Fabrikanlage	A	B
erzeugten Lösungen von	7°	5° Bé
mit Gesamt-SO_2	4,35 pCt.	3,254 pCt.
freie SO_2	2,35 „	2,382 „
gebund. SO_2	2,00 „	0,874 „
entspr. Kalk	1,75 „	0,764 „

Schwefelverbrauch á cbm Lösung ad A 23 kg, ad B 17 kg; B ersparte 6 kg Schwefel, was sich aus dem höheren Gehalt an freier SO_2 erklärt.

Aus gleichem Grunde hatte der Stoff der Anlage A auch 1,85 pCt., der der Anlage B nur 0,36 pCt. Asche.

Abgesehen von der direkten Gelderspamis an Schwefel á cbm 6 kg = 65 bis 70 Pfg. ist dem Fachmann genugsam bekannt und vorstehend des öfteren gesagt, dass die viel freie SO_2 enthaltenden Lösungen viele weitere Vorteile mit sich bringen: man kann mit der Lösung B besseres erzielen als mit der Lösung A und man hat es mit dem Frank'schen Apparat in der Hand, die Lösungen nach Wunsch herzustellen.

Die Herstellung von 50 cbm Lösung mit einer älteren Frank'schen Anlage kostete:

870 kg Schwefel á 100 kg M. 11.— loco Fabrik	M.	95,75
550 kg gebr. Kalk incl. Löschen á 100 kg M. 1.50 loco Fabrik	„	8.25
Arbeitslohn zwei Schichten á 2.50	„	5,—
Betriebskraft 5—6	„	6,—
200—300 l pro Min. Kühlwasser zu Heben, Schmiere, Beleuchtung	„	5.—
5 pCt. Zins, 10 pCt. Amortisation pro Tag	„	12.—
	M.	132.—

Oder 1 cbm Lösung (3,3% SO_2 1% CaO) kostete also M. 2.64.

Als Vorteile des Apparats werden aufgeführt:

1) Unabhängigkeit vom Wetter, leichte Regulierung des SO_2- und CaO-Gehaltes, Erreichung von bis 10° Bé-Lösungen;
2) Leichtes Unterbrechen und Wiederaufnehmen des Betriebes;
3) Geringe Betriebskraft;
4) Vollkommene Absorption der SO_2, und geringer Raumbedarf;
5) Ersparnis an Schwefel und Kalk, Vermeidung von Gips und Schlamm in den Apparaten;
6) Der Apparat ist solide, leicht übersichtlich und bequem zugänglich;
7) Der Apparat ermöglicht, die von den Kochern abgeblasene SO_2 auszunutzen;
8) Betriebsstörungen infolge Sublimation von Schwefel, Verstopfung von Röhren und jede Belästigung von Arbeitern und Nachbarschaft durch Entweichen von schwefliger Säure sind ausgeschlossen.

Herr Dr. Frank schreibt dem Verfasser auf geschehene Anfrage unterm 16. Nov. 1903: »Der Schwefelverbrauch (neueste Anlagen, die mit dieser Lösungs- und Wiedergewinnungseinrichtung ausgestattet sind) pro 100 kg trockene prima Cellulose stellt sich auf nicht ganz 10 kg und die Ausbeute pro Raummeter Holz auf 169 bis 170 kg. Mit 1 cbm Lösung werden 140 kg Cellulose erzielt. Die Lösung hat durchschnittlich 3,254 pCt. Gesamt-SO_2, davon 2,144 freie, 1,120 gebundene bei 0,980 pCt. Kalk.

Von zuverlässiger Seite erfuhr der Verfasser:

„Von den Frank'schen Laugenapparaten sind eine grosse Zahl — zumeist in Kombination mit der ebenfalls von Frank angegebenen Wiedergewinnung der schwefligen Säure aus den Kochlaugen — in Deutschland, Oesterreich, Russland, Schweden und Norwegen, sowie in den Vereinigten Staaten, in Kanada und in Japan ausgeführt und

Digitized by Google

in dauerndem Betriebe. Neben der durch volle Ausnützung des Schwefels herbeigeführten Ersparnis bieten sie den für einen gleichmässigen Betrieb schon wesentlichen Vorteil, die Laugengewinnung von klimatischen Einflüssen, Hitze oder Kälte ganz unabhängig zu machen. Die Apparate werden von der Maschinenfabrik A.-G. vormals Wagner & Co. in Coethen unter spezieller Kontrolle des Herrn Dr. Frank geliefert und prüft letzterer auch alle dabei zur Verwendung kommenden Rohmaterialien, wie Kalk, Schwefel und Schwefelkies."

In Deutschland baut auch die Sachsenburger Aktien-Maschinenfabrik und Eisengiesserei, Sachsenburg-Heldrungen (Kyffhäuser) Apparate, welche auf Benutzung von Kalkmilch basieren. Sie verwendet mit Dampf oder Riemen betriebene Luftpumpen eigener Konstruktion, treibt damit die Luft durch ihre (vorn S. 229 und 300 beschriebenen u. Figur 130—132 illustrierten) gusseisernen Schwefelbrenner, ferner durch auf dem Gegenstrom basierende Kühlapparate geringen Raumbedarfes, welche die Gase 4—6° C höher als das eintretende Kühlwasser temperiert in die einfachen hohen offenen Absorptionsapparate abgeben, und richtet Wiedergewinnung der SO_2 aus den Kocherdämpfen ein.

Diese Firma stellte dem Verfasser folgende Tabelle zur Verfügung, aus der der Fachmann wünschenswerte Aufschlüsse erhält. Aus den mitgegebenen Zeugnissen in- und ausländischer Zellstofffabriken ergibt sich die Zufriedenheit der Benutzer der Oefen und Kompressionspumpen sowohl wie der Anlagen überhaupt.

Lauge in 24Std. cbm	Verbrauch in 24 Std. Schwefel kg	Verbrauch in 24 Std. Kalk kg	Schwefel-Ofen Stück	Schwefel-Ofen No.	Luft-Kompressor Stück	Luft-Kompressor No.	Wind-Kessel Stück	Gegenstr.-Kühler Stück	Gegenstr.-Kühler No.	Absorption-Gefäss cbm'	Absorption-Gefäss Stück	Kalk Auflöser Stück	Kalk Pumpe Stück	Kraftbetrieb PS
400	7200	10000	10	5	2	7	2	10	3	28	5	2	2	66
300	5400	7500	8	5	2	6	2	8	3	25	4	2	2	40
200	3600	5000	6	5	1	7	1	6	3	25	3	2	2	33
150	2700	3750	4	5	1	6	1	4	3	25	2	1	1	20
100	1800	2500	3	5	1	6	1	3	3	20	2	1	1	13
75	1350	1875	2	5	1	5	1	2	3	25	1	1	1	10
50	900	1250	2	4	1	4	1	2	3	20	1	1	1	8
25	450	625	2	3	1	3	1	1	3	10	1	1	1	7

Der Güte des mehrgenannten Ingenieur F. Schilde, zur Zeit in Dresden, verdanken wir die Kenntnis der schon im »Wochenblatt für Papierfabrikation«, Jahrgang 1902 Nummer 40 Seite 2599 bis 2602, veröffentlichten in Amerika vielfach eingeführten Lösungsbereitungs-Apparate von Burgess und von Stebbins.

Burgess-Sulfitlösungs-Herstellungsapparat.

Das Burgess-System ist ein Dreibottichsystem, jedoch sind, wie unsere Figuren 152 und 153 zeigen, die drei Bottiche zu einem hohen Gefäss von (25' =) 7,613 m Höhe und (11' =) 3,349 m Durchmesser vereinigt. Zwei horizontale Böden bewirken die Dreiteilung.

Digitized by Google

Auf einem uns vorliegenden Prospektblatt wird dieser von der Portland Company in Portland-Maine gebaute Apparat als Kraft, Raum und Geld ersparend gerühmt.

Der Fabrikationsvorgang ist wie folgt beschrieben.

Die Kalkmilch wird in der obersten Abteilung bei e Fig. 152 eingeführt und fliesst durch die Ueberlaufröhre D in die mittlere Abteilung, von hier durch die Ueberlaufröhre E in die untere Abteilung. Bei A, einem Krümmer der oberen Abteilung, ist ein Rohr nach der Luftpumpe angeschlossen. Durch das Rohr B wird das Schwefligsäuregas aus den Schwefelbrennern, nachdem es Kühler passiert hat, in die Mitte der unteren Abteilung eingelassen. Für das Durchsaugen sorgt die Luftpumpe. Das Gas tritt durch den weiten Stutzen F in eine Verteilungshaube G, von der zwei längere (H) und zwei kürzere Gasverteilungsröhren (H_1 Fig. 154) das Gas in die Flüssigkeit treten lassen; an die langen Rohrstutzen H sind Bronzerührer S gehängt, welche ein Zubodensetzen der Kalkteile verhindern. Das in der unteren Abteilung nicht absorbierte Gas tritt durch weitere Stutzen F und die gleichen Verteiler-Rührer in den Mittel- und in den Oberraum. Die Mittelwelle J ist durch ein Ringspurlager K vom Träger

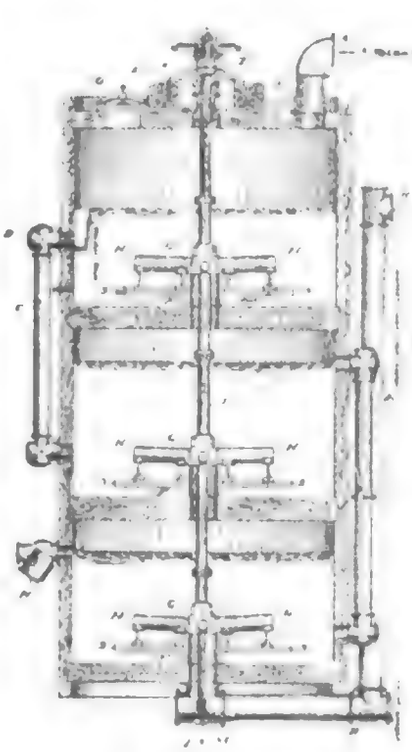


Fig. 152. Schnitt.

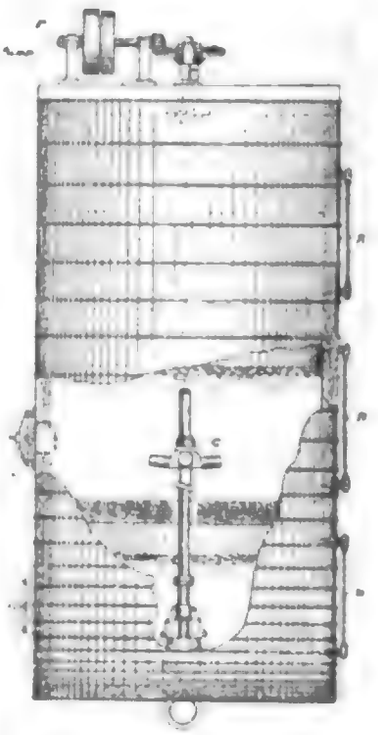


Fig. 153. Ansicht.

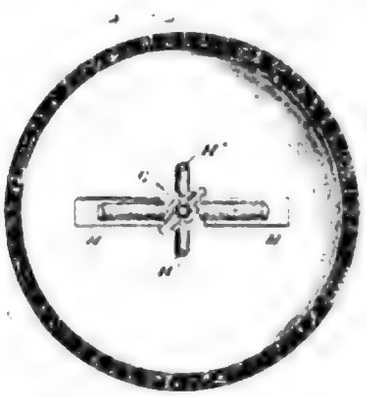


Fig. 154. Grundrissschnitt.

L getragen und durch ein unteres Halslager V vor seitlichem Ausweichen geschützt. Die Welle mit den drei Verteiler-Rührern wird mittels oben angebrachter Kegelräder in Betrieb gesetzt. Durch das Ventil N fliesst die fertige Sulfitlösung aus der unteren Abteilung ab. Fig. 152 zeigt im oberen Boden ein Mannloch O. Fig. 153 lässt den Riemenantrieb, die Mannlöcher O für die mittlere und untere Abteilung und Flüssigkeits-Standgläser R für alle drei Abteilungen erkennen.

Die Burgessapparate werden für etwa 23 bis 92 t (à 1000 kg) Zellstoff-Tagesproduktion gebaut. Die oben angegebenen Dimensionen sind einem Apparate zugehörig, der Lauge für etwa 46 t Zellstoffproduktion pro Tag fertig stellen lässt.

Nach Mitteilungen unseres Freundes hat man für 100 t ≈ 92 deutsche t Tagesproduktion 2 dieser Apparate gebraucht, wobei 2 Luftpumpen von 610 mm Durchm. und 610 mm Hub mit 60 minutl. Umdrehungen arbeiteten.

Der amerikanische Prospekt besagt noch, dass die Bottiche aus Holz, alle Röhren, Wellen und Rührer aus Bronze

Digitized by Google

hergestellt sind, welche Materialien weder durch SO_2-haltige Gase noch durch die Lösungen angegriffen werden.

Die Apparate, welche Herr Schilde in Tätigkeit sah, waren seit 2 Jahren ohne jede Reparatur im Betriebe gewesen, brauchten nur geringe Antriebskraft und wenig Bedienung.

Fig. 155 verdeutlicht die oben bereits beschriebene Gaseinführung in die untere Bottichkammer, sie wiederholt sich (soweit über dem Boden liegend) am Boden der Mittel- und Oberkammer des Apparates.

Die bronzenen Gaszuführrohre von verschiedener Länge H und H_1 besitzen bei G eine glockenähnliche Erweiterung und sind mit einer Nabe auf der vertikalen Welle J festgekeilt.

Zwischen dem Gaseinströmstutzen F

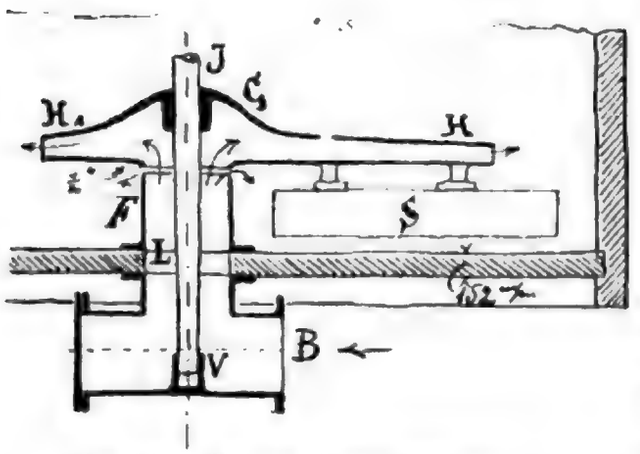


Fig. 155. Burgess Gaseinströmung.

und dem über F offenen hohlen Rührarm H bleibt ein 13 mm breiter Zwischenraum; das Gas tritt durch letzteren und durch die offenen Enden von H und H_1 in die Kalkmilch, die 2 langen Rohre H (Fig. 154) tragen die Rührschienen S. F befindet sich über den in die Kammerböden eingeschnittenen Löchern L. Der in Fig. 155 gezeichnete Boden der untersten Abteilung trägt den Einströmstutzen B für das Gas, in welchem die stehende Welle durch das an der Stutzenwand befestigte Stützlager V getragen wird

Nach Herrn Schilde ist es vorzuziehen, nur 2 Rohrenden (vielleicht die von H) offen zu lassen, die Rohrenden H_1 aber zu schliessen, um den 13 mm breiten Schlitz zwischen F und H besser offen zu halten und ein Rückdrücken von Lösungen zu verhindern.

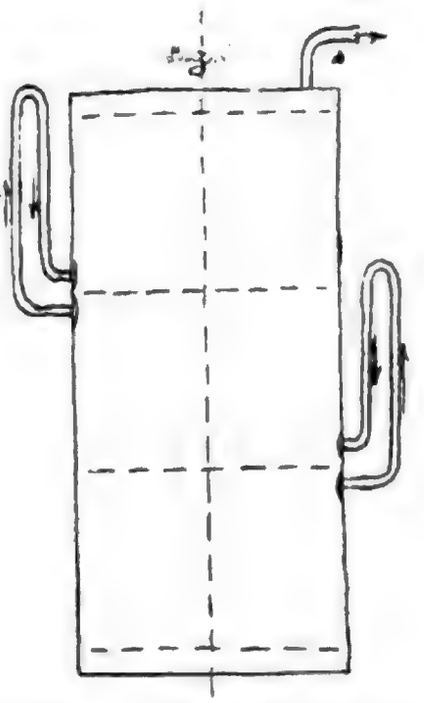


Fig. 156. F. Schildes Verbesserung.

Während des regelmässigen Betriebes halten sich diese Schlitze ohne Anstand offen, bei einem Stillstand ist aber unvermeidlich, dass die oberen noch wenig gesättigten Lösungen durch die Stutzen F in die nächst unteren Abteilungen laufen und die Lösungen in ihrer Zusammensetzung ungünstig beeinflussen. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, schlägt Herr Schilde vor, das in der unteren Kammer übrig bleibende Gas in die Mittelkammer und das in der Mittelkammer übrig bleibende Gas in die obere Kammer durch die auf Fig. 156 skizzierten Heberrohre, die mehrfach (statt einmal) angeordnet sein können, überzuführen. Dadurch ist ein Vermischen der dünneren mit den starken Lösungen bei Stillständen vermieden.

In der im Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1903 No. 32 u. 35, S. 2332/34 bezw. S. 2572 beschriebenen, seit 1900 im Betriebe befindlichen Sulfitstoffabrik der Oxford Paper Co. in Rumford Falls, Maine, V. St. v.

Nordamerika, welche täglich 81⅔ t (à 1000 kg) Sulfitzellstoff produziert, sind die vorbeschriebenen Burgess-Apparate in zufriedenstellender Tätigkeit.

Die ganze Lösungsbereitungsanlage ist in 4 aneinandergereihten Räumen von zusammen 40 × 30 m Bodenfläche neben der Kocherei untergebracht.

Raum 1 enthält unten das Schwefellager oben den gelöschten Kalkvorrat.

Im Raum 2 sind 7 Schwefelöfen von 0,915 mm Breite 3660 mm Länge und die Gaskühler untergebracht.

Im Raum 3 stehen drei Burgess Absorptionsapparate 3,35 m Durchm. 7,6 m Höhe, welche von 2 Luftpumpen, jede mit 2 doppelwirkenden Zylindern 610 Durchm. 610 Hub und n = 60, also

$$\frac{29{,}2 \,.\, 6{,}1 \,.\, 4 \,.\, 60 \,.\, 60}{1000} \backsim 2560$$ cbm Abgase pro Stunde bewältigen, bedient werden; in diesem Raum steht auch noch in dem Vakuum des Burgessapparates entsprechender Tiefe ein Empfangsbottich für die aus den Burgess-Apparaten ablaufende Lösung.

Im Raum 4 befinden sich 4 Vorratsbottiche in einer und 6 weitere Vorratsbottiche in einer zweiten Reihe, alle 10 Bottiche von etwa 3,5 m Durchm. sind aus Fichten- (hard pine) Holz gebaut.

Die ersten vier Bottiche sind Vorrats- und Wiedergewinnungsbottiche. In den ersten Bottich wird mittels einer Pumpe die Lösung aus dem Empfangsbottich gepumpt, alle 4 Bottiche nehmen aber auch noch die aus den Kochern abgestossenen Gase auf und sind mit 5 mm dickem Blei und 100 mm dicker Schicht aus Ziegeln, in Zement, Quarz und Wasserglas gelegt, bekleidet.

In jeden dieser Bottiche ragen zweizöllige, unten offene Kupferrohre bis ziemlich auf den Boden, durch welche die Abstossgase von den Kochern eingeblasen werden. Die Lösung läuft oben über von einem Bottich in den anderen und passiert auch die letzten 6 nur aus Holz bestehenden Bottiche. Vom letzten derselben wird die fertige Kochlösung in den oberhalb der Kocher angeordneten grossen Vorratsbottich gepumpt. Alle 11 Bottiche sind luftdicht mit Deckeln geschlossen und durch ein 200 mm weites Bleirohr mit dem Gaskühler für die Ofengase verbunden. Alle freiwerdenden Gase im Ofen und aus diesen Bottichen werden also durch die Burgessapparate gesaugt und absorbiert. Alle Bottiche stehen demnach wie die Oefen unter einem geringen Vakuum, welches indes selbst bei schnellem Auspumpen der Lösung aus dem letzten Bottich nicht so tief sinken kann, dass ein Durchbrechen der dagegen übrigens gesicherten Deckel möglich ist.

Stebbins-Apparat.

George A. Stebbins in Watertown, N.-Y. besitzt das amerikanische Patent 681 586 für diesen Apparat; letzterer beruht, wie der Burgess-Apparat, auf dem Durchsaugeprinzip für die SO_2-Gase durch Kalkmilch. Stebbins will billigere wirksamere Lösungen mit diesem Taf. 157, Fig. 6 bis 9 dargestellten Apparat herstellen, und zwar glaubt er dies durch intimere Berührung der Gase mit der Flüssigkeit und durch eine nach und nach erfolgende Kühlung zu erreichen.

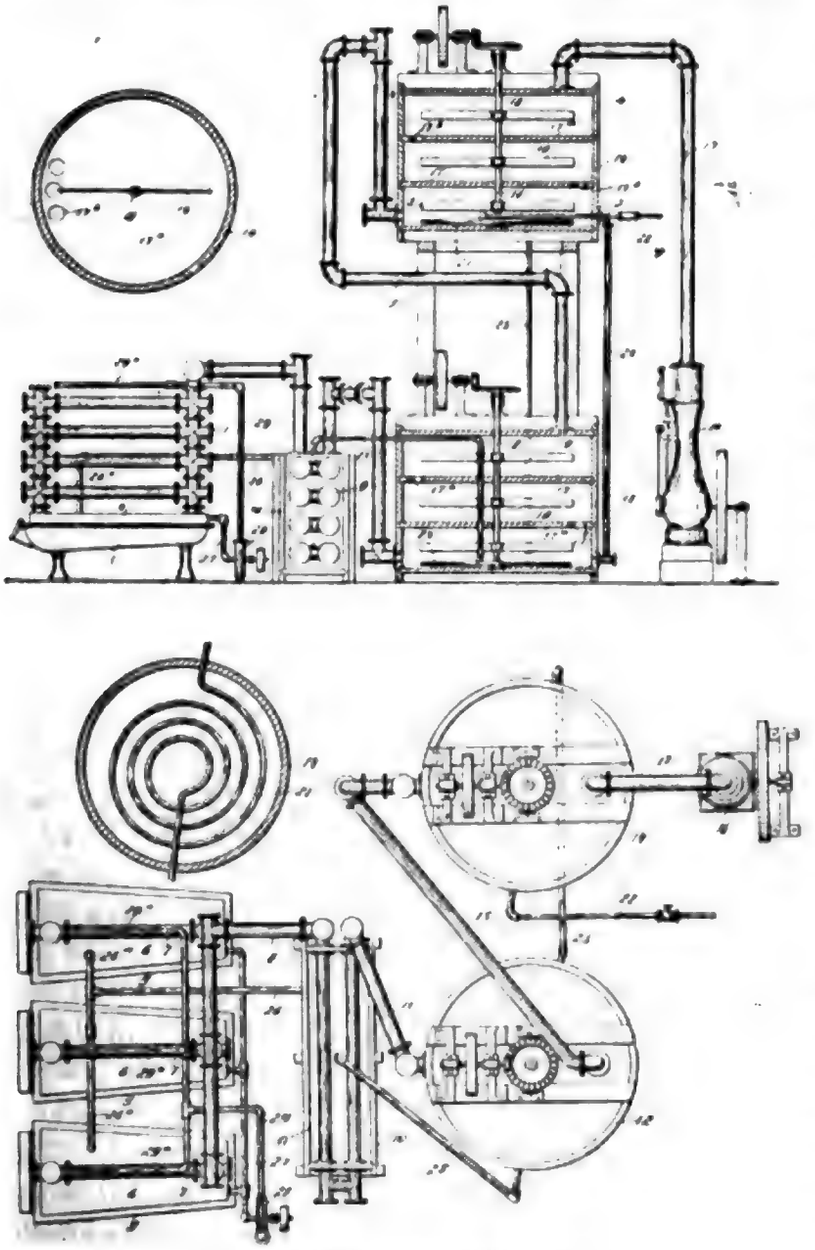
Stebbins garantiert mit 12,5 kg Schwefel und 10 kg Aetzkalk auf 100 kg trocken gedachten Stoff auszukommen, ein Resultat, wie es in den meisten amerikanischen Sulfitstofffabriken nicht erreicht wird.

In Fig. 6 und 7 sind 5 die Schwefelbrenner, von denen jeder oben einen hohlen Deckel 6 zur Erwärmung des Wassers hat, welches im Kühlsystem verwendet wird. 7 sind eine Anzahl Rohre und Rohrkreuzstücke, die dazu dienen, die gasigen Produkte von 5 durchzuleiten. Diese Rohrsysteme 7 befinden sich alle in Verbindung mit einer Röhre 8, die nach dem zweiten Rohrsystem 9 geht. Letzteres ist im Troge 10 angeordnet. Von den Röhren 9 gehen die Gase durch ein Rohr 11 nach dem untern Absorptionsbehälter 12, der hermetisch geschlossen ist. Ueber dem Absorptions-

Digitized by Google

behälter 12 liegt ein oberer Absorptionsbehälter 14, diese beiden sind die einzigen beim Apparat verwendeten Behälter. Vom Behälter 12 gehen die Gase nach Behälter 14 vermittelst Röhre 15 und eine Vakuumpumpe 16, verbunden durch eine Röhre 17, dient dazu, die Abfallgase aus dem Absorptionsbehälter 14 abzuziehen. Man ersieht, dass eine beständige Zirkulation der Gase veranlasst wird durch den ganzen Apparat von den Schwefelbrennern 5 nach dem Exhaustor der Abfallgase an der Pumpe 16.

Die Absorptionsbehälter 12 und 14 sind hermetisch verschlossen und jeder ist mit zwei Scheidewänden 17 a versehen. Diese Scheidewände (Fig. 6) sind ausgestattet mit Oeffnungen 17 b, Fig. 8, die den Gasen gestatten, von einer Seite der Scheidewand zur anderen zu gehen; doch sind diese Oeffnungen nicht auf derselben Seite, so dass die Gase gezwungen sind, einen hin und her gehenden Durchgang durch die Absorptionsbehälter zu nehmen; sie werden so länger in Verbindung mit der basischen Lösung in den Absorptionsbehältern gehalten, als dies der Fall ist, wenn die Gase direkt durch die Absorptionsbehälter gehen. Behufs Bewegung der Lösung innerhalb des Absorptionsbehälters und besserer Durchmischung der Flüssigkeit mit den schwefligsauren Gasen versieht der Erfinder jeden Behälter mit einem Rührwerk, bestehend aus einer stehenden Welle 18 mit Rührflügeln 19, die zwischen den bezügl. Scheidewänden 17 a liegen und vermittelst welcher der Inhalt der Absorptionsbehälter lebhaft aufgerührt wird. Die Gase gehen erst in den untern Absorptionsbehälter 12 und die hier nicht absorbierten Gase gehen nach dem oberen Absorptionsbehälter 14. Sobald die Lösung im unteren Absorptionsbehälter gehörig mit den Gasen gesättigt ist, wird diese Lösung durch passende Vorrichtungen abgezogen (nicht dargestellt) und die Lösung aus Behälter 14 wird dann vermittelst der Röhre 20 nach dem unteren Absorptionsbehälter 12 überführt, wo sie wieder der Einwirkung frischer Gase, die aus den Brennern 5 kommen, unterworfen wird; der obere Behälter 14 ist inzwischen mit einer frischen Zufuhr der Lösung gefüllt worden. Die durch Röhre 17 aus dem oberen Behälter abgezogenen Gase sind Abfallgase. Die



Taf. 157. Stebbins-Apparat.

Digitized by Google

basische Lösung ist die gewöhnlich verwendete, nämlich eine Lösung von Kalkmilch.

Um die rasche und gründliche Absorption der schwefligsauren Gase durch die Lösung in den Absorptionsbehältern zu veranlassen, ist es notwendig, die schwefligsauren Gase und die Lösung zu kühlen. Je niedriger die Temperatur dieser Elemente ist, desto erfolgreicher wird die Absorption sein. Die Gase dürfen jedoch nicht so rasch gekühlt werden, dass eine Kondensation eintritt. Der Erfinder wendet daher das System einer nach und nach vor sich gehenden Kühlung der Gase durch Verwendung von Wasser an. Im oberen Absorptionsbehälter 14 ist eine Rohrschlange 21 angeordnet, die mit einer Wasserzuführröhre 22 verbunden ist. Diese Schlange 21 gibt ihr Wasser nach Röhre 23 ab, die abwärts nach einer dergl. Schlange 24 in den unteren Behälter 12 geht. Von dieser Schlange 24 geht das Wasser durch Rohr 25 in den Behälter 10, und beim Ueberlaufen aus demselben geht das Wasser durch ein Rohr 26 und seine verschiedenen Zweige 26 a in die Heizbehälter 6 der Schwefelbrenner 5. Das Wasser wird in diesen Behältern erhitzt und fliesst durch das Rohr 27 in die Zentrifugal- oder dergl. Pumpe 28, durch welche das erhitzte Wasser mittels des Rohres 29 und seinen verschiedenen Armen 29 a über das Röhrensystem 7 gehoben und verteilt wird.

Das Kühlwasser tritt also in 14 ein und erwärmt sich allmählich mehr und mehr bis zum Ausfluss über dem Kühlrohrsystem 7, während es den Lösungen fortdauernd vorteilhafte Temperaturen mitteilt.

Dieser Apparat ist nach Herrn Schildes Mitteilung in Amerika mehrfach eingeführt und war auch für die im Bau begriffene grösste Riesenanlage, deren Bau aber in neuester Zeit sistiert ist, vorgesehen.

Rationelle deutsche Wiedergewinnung.

Die S. 337 etc. beschriebene, gewiss sehr vorteilhafte Wiedergewinnungseinrichtung hat Aehnlichkeit mit älteren Einrichtungen grösserer deutscher Fabriken, in denen auch die Vorratsbehälter der Kochlösungen hermetisch geschlossen sind. Die hier frei werdenden Gase, sowie die in den Kühl- und Kondensationsvorrichtungen für die Kocherabstossgase restierenden SO_2haltigen Gase werden durch Gegenstromapparate, die teils mit Koks, teils mit Kalkstein gefüllt und mit Wasser berieselt sind, mittels geschlossener Leitungen geführt und von SO_2 vollständig befreit. Das sich ergebende SO_2haltige Wasser wird zum Ansetzen der frischen Kochlösungen, etwa in einem Ritter-Kellner'schen Apparat (S. 326, Fig. 148/49), mit benutzt. Die Kondensate der Kocherabstossgase aus den Kühlern werden den Frischkochlösungen zugeteilt.

Es entsteht der doppelte Vorteil, dass an SO_2 und Herstellungskosten für die Lösungen gespart wird und dass die SO_2-Gase aus den Räumen der Fabrik und aus deren Umgebung verschwinden. Die Klagen über unerträgliche Gerüche und Vegetationsschäden in der Nähe solcher Sulfitzellstoff-Fabriken haben bei denselben daher aufgehört.

Luftbedarf. Gehalt der Gase an schwefliger Säure und Schwefelsäure nach Harpf.

Wir besitzen eine gründliche Arbeit von Professor Dr. A. Harpf in Przibram (Böhmen) im Wochenblatt Jg. 1901 S. 1517, 1653 und 1796 über »Den Luftbedarf in Sulfitstofffabriken beim Brennen von Schwefel und Rösten von Kies«.

Harpf findet 20,99 Volumenprozente SO_2 als theoretisch möglichen Maximalgehalt des Gasgemenges beim Verbrennen von Schwefel an der Luft; 16,2 Volumenprozente SO_2 als theoretisch möglichen Maximalgehalt des Gasgemenges beim Rösten von Eisenkies (FeS_2) an der Luft.

Die Frage: Mit welchem Minimum an Luft kann der Verbrennungsprozess praktisch noch

Digitized by Google

glatt und ungestört durchgeführt werden? beantwortet Harpf:

Für Oefen mit natürlichem Luftzug braucht man rund **auf 1 kg Schwefel 6335 l Luft** von 0° C und 760 mm Barometerdruck, wenn man ein Gasgemenge mit 11 Volumenprozenten SO_2 erhalten will.

Für Kompressoröfen braucht man **auf 1 kg Schwefel 4480 l Luft** von 0° C. und 760 mm Barometerdruck, wenn man ein Gasgemenge von 15,5 Vol.-pCt. SO_2 erhalten will.

Auf **1 kg reinen Eisenkies** braucht man 3854 l Luft von 0° C und 760 mm Barometerdruck, um dasselbe vollständig abzurösten und ein Gasgemenge zu erhalten, welches 10 Volumenprozent SO_2 enthält. (10 Volumenprozent SO_2 hält Harpf für die praktisch erreichbare Grenze.)

Harpf spricht ferner aus, dass beim Schwefelbrennen und Rösten von Kies sich unter allen Umständen etwas Schwefeltrioxyd bilden müsse.

Hempel gebe 2 pCt., Lunge 2,48 bis 2,80 pCt. des verbrannten Schwefels als SO_3 in den Gasen an.

Beim Kiesbrennen werden von verschiedenen Autoren bis zu 15 pCt. des Gesamtschwefels angegeben, die als SO_3 gefunden werden können.

Die SO_3-Bildung tritt nach Harpf erfahrungsgemäss bei Ueberschuss an Sauerstoff und bei einer bestimmten Temperatur der Kontaktsubstanz (Ofenwände) ein. Bleibt man über oder unter der kritischen Temperatur, so tritt die SO_3-Bildung mehr zurück.

Beim Schwefelbrennen ist der Grad der SO_3-Bildung meistens gering. Die Kühlung der eisernen Ofenwände von Kompressoröfen, welche mit einem Minimum an Luft arbeiten, wird sich aber immerhin empfehlen, um die SO_3-Bildung noch mehr zu verringern.

Beim Rösten von Kies spielt die SO_3-Bildung eine grössere Rolle.

Nach neuen Patenten des Vereines chemischer Fabriken in Mannheim scheint beim Kiesrösten die günstigste Temperatur der SO_3-Bildung zwischen 600 bis 700° C zu liegen und es wäre von den Zellstofffabrikanten eine richtige Temperatur auf Grund eingehender Versuche und Gasanalysen erst aufzusuchen.

Für den praktischen Betrieb wären die Glühfarben im Auge zu behalten.

Nach White und Taylor haben wir bei
566° Dunkelrot (Blutrot)
635° Dunkelkirschrot
746° Kirschrot (Volles Rot)
843° Hellkirschrot (Hellrot) etc.

Für Kiesrösten ist die beste Temperatur unter allen Umständen zu ermitteln, welche für Bildung von SO_3 am ungünstigsten, für die Zellstoffindustrie hingegen am günstigsten ist.

Auf diesen sehr beherzigenswerten Artikel, dessen vollständiger Abdruck hier zu weit führen würde, schrieb Herr F. Schilde (oben mehrfach erwähnt) aus Amerika, dass man in Amerika in Oefen bis zu 6 m Länge Gase von 16—18 pCt. SO_2-Gehalt erzeuge, ohne dass Sublimation von Schwefel oder Verkalken der Türme eintrete.

Die Wärmeregulierung des Ofens hierbei wird von Schilde als sehr wichtig betont. Im heissen Sommer habe er eine Kühlpfanne auf die Oefen gestellt, im Winter Sand auf die Oefen gelegt; es muss also eine bestimmte hohe und doch nicht zu hohe Temperatur gehalten werden um 16 bis 18 pCt. SO_2-Gase zu erhalten.

Schilde fügt hinzu:

»Hier in der von mir geleiteten Fabrik stehen die Oefen über einer in die Erde versenkten, mit Chamottesteinen ausgekleideten, absolut trocken gehaltenen mit Zwischenwänden versehenen grossen Kammer (Combination Chamber), in welcher die Gase* völlig verbrennen, d. h. ein etwaiger Luftüberschuss des einen Ofens wird durch den Luftmangel des anderen

*) Hier ist sublimierter Schwefel gemeint.

Digitized by Google

ausgeglichen. In dieser Kammer herrscht eine so hohe Temperatur, dass das die Gase aus der Kammer abführende eiserne Rohr schwach rot angehaucht erscheint.«

Hier wäre nach Vorstehendem zu beachten, dass die Temperatur des eisernen Rohres nicht so liegt, dass sie der SO_3-Bildung günstig wird.

Ein Herr Dr. N. äusserte sich jüngst bezüglich der Erzeugung SO_2-reicher Gase für Sulfitstoffherstellung in Amerika wie folgt:

»Die SO_2-reichen Röstgase beim Schwefelbrennen erreicht man dadurch, dass man die an die Oefen anschliessenden Rohre nicht kühlt und mit den Schwefelöfen ohne Kühlung arbeitet. Die Folge ist ein Sublimieren eines Teiles des Schwefels, der dann auch in den Eisenrohren, die an den Ofen anschliessen, zu SO_2 verbrennt. Es wird also durch das Heisshalten der Gasröhren, die unmittelbar an den Schwefelofen anschliessen (sozusagen) eine Vergrösserung der Rostfläche erreicht, die einen grösseren Gehalt an SO_2 ermöglicht.

Mit Frank'schen Anlagen (s. S. 333), die mit Schwefel und Druck arbeiten, habe ich 13—14 pCt. SO_2 abs. festgestellt.«

Herr Schilde äusserte darauf:

»Was Herr Dr. N. schreibt, ist richtig. Anstelle langer Oefen kann man auch die volle Verbrennung in den an die Oefen anschliessenden gusseisernen Röhren vollenden und dadurch SO_2-reiche Gase erzielen. Der von mir (S. 341) erwähnte unterirdische Verbrennungsraum (Combination Chamber), der aus feuerfesten Steinen gemauert und durchaus trocken sein muss, hat gegenüber den Röhren den Vorteil, die Wärme schlechter zu leiten und die Möglichkeit der Vermischung der Gase aus mehreren Oefen zu bieten, doch muss er sehr sorgfältig gebaut und gut im Stande gehalten sein, damit er nicht schädlich statt nützlich werde.«

Aus allem Vorstehenden wird klar, und das hebt auch Dr. G. Lunge in seinem Handbuch der Soda-Industrie III. Aufl., I. Band 1903 S. 343 hervor mit den Worten: »Wenn wir Sulfitzellulose fabrizieren wollen, so brauchen wir ein möglichst wenig überschüssigen Sauerstoff enthaltendes Röstgas« (er spricht an dieser Stelle von Röstgas aus Rohschwefel), dass die Zusammensetzung der Gase, welche für unsere Industrie am vorteilhaftesten sind, nicht mit den Normalgasen für Schwefelsäuredarstellung identifiziert werden können, denn es wird für letztere noch ein Ueberschuss von 5,18 Vol. pCt. Sauerstoff verlangt, den wir für Zellulosefabrikation zu vermeiden suchen müssen.

Unter Berücksichtigung dieses Sauerstoffüberschusses berechnet Lunge das Röstgas der Schwefelöfen:

11,23	Vol. pCt.		SO_2
9,77	„	„	O
79,00	„	„	N, an anderer

Stelle (S. 346) das bei Rösten von Schwefelkies gewonnene:

8,59	Vol. pCt.		SO_2
9,87	„	„	O
81,54	„	„	N, wie es in

die Bleikammern einströmen soll.

In dem gleichen Werke (S. 347) sagt Lunge wörtlich:

»Um Calciumbisulfit für Sulfitzellulose-Fabrikation zu machen, sind von den obigen (Schwefelsäurefabrikation) abweichende Bedingungen zu beachten.

Natürlich braucht man hier nicht den zur Bildung von SO_3 nötigen und den ausserdem im Ueberschuss für den Bleikammerprozess erforderlichen Sauerstoff; im Gegenteil soll die Bildung von SO_3 möglichst beschränkt werden. Wenn man die durch die Gleichung $2\ FeS_2 + 11\ O = Fe_2O_3 + 4\ SO_2$ erfordernde Sauerstoffmenge genau anwenden könnte, so würde das Röstgas 16 Vol.-pCt. SO_2 haben. Praktisch soll man nicht über 11 pCt. SO_2 hinausgehen, weil sonst die Brenner zu heiss gehen, wodurch Sublimation von Schwefel und Sauenbildung eintritt.«

(Er verweist noch auf das von Prof. Dr. A. Harpf im Wochenblatt f. Papier-

Digitized by Google

fabrikation Biberach 1901, No. 23, 25, 27 Gesagte.)

Es ist vorstehend darauf hingewiesen, wie nach Dr. A. Frank (S. 333), nach Schildes und Dr. N.'s Andeutungen (S. 341/42) beim Schwefelbrennen, mit dem Herreshoffofen (S. 306/07) beim Kiesbrennen SO_2 reiche Gase tatsächlich hergestellt werden und es ist zu betonen, dass es für einen lukrativen Betrieb Bedingung ist, diesen Fortschritt allgemein einzuführen, resp. die Verfahren zur Gewinnung SO_2-reicher Gase weiter zu verbessern.

Flüssiges Schwefeldioxyd*.

Wir verdanken Herrn Prof. Dr. A. Harpf eine ausführliche Arbeit über Darstellung, Eigenschaften, Versendung und Anwendung dieser Flüssigkeit. Er sagt in dem unten bezeichneten Werk S. 331 etc.:

»Flüssiges Schwefeldioxyd wurde besonders früher von vielen Zellstofffabrikanten zur Darstellung der Kochlauge benützt.** Der Betrieb ist dann ja ein sehr einfacher, indem man nur das Ventil an der Versandbombe zu öffnen und das Gas, welches durch den eigenen Druck getrieben wird, durch ein Bleirohr in den Turm oder in die Bottiche einzuleiten braucht. Man pflegt dabei das Bleirohr mit einem Eisenrohr zu ummanteln und durch den Zwischenraum zwischen Blei- und Eisenrohr etwas Dampf strömen zu lassen, um zu verhindern, dass die schweflige Säure bei zu rascher Verdampfung sich selbst so viel Wärme entzieht, dass sie einfriert und das Rohr verstopft.

Die Abhängigkeit des eigenen Betriebes, der hohe Preis des flüssigen Schwefeldioxydes und zwei Explosionen (1888 in Wildshausen, 1892 in Oberleschen) der Transportgefässe, in denen der Druck durch Temperaturerhöhungen enorm steigt†, standen der weiteren Anwendung und Verbreitung des flüssigen Schwefeldioxydes in der Zellstofffabrikation entgegen.

Mancher Zellstofftechniker, welcher vorzieht, mit stark sauren Lösungen zu kochen, mag sich aber heute noch zum Aufbessern seiner Lösungen des flüssigen Schwefeldioxydes bedienen, besonders wenn dasselbe sich verhältnismässig billig stellt.

Zum Aufbessern der in Türmen und Bottichen erzeugten Lösungen, oder wenn die Lösung im Kocher durch zu starkes Abgasen zu sehr geschwächt sein sollte, vielleicht auch vergipsten Stoff im Kocher zu retten kann das flüssige Schwefeldioxyd als einfachstes Ausbilfsmittel willkommen sein und anerkannt werden.

Den Preis betreffend, so berechnete früher die Zinkhütte Oberhausen 100 kg flüssiges Dioxyd, loco Hütte 11 M. Im März 1899 war der Preis pro 100 kg ab Lipine Oberschlesien 10 M., d. h. also pro 1 kg flüssiges Schwefeldioxyd 10 Pfennige angegeben.

Dr. A. Frank rechnete 1887* 100 kg flüssiges Schwefeldioxyd ab Hütte 10 M., bei geringen Frachtspesen loco Zellulosefabrik 11 M., Selbstherstellung bei Verbrennen von Schwefel dagegen nur 6 M. 78 Pf.

Bei den 1890/91 stark schwankenden Schwefelpreisen von 6 M. 90 Pf. bis 12 M. 75 Pf. stellt sich (nach Harpf) 1 kg selbsterzeugte SO_2 auf 5,2 bis 8,2 Pf.

Bei Aufwendung von 300 kg Schwefelkies (à 100 kg zerkleinert und abgeröstet 6 M. 78 Pf. bis 6 M. 36 Pf.) 200 kg SO_2 ergebend, kostet 1 kg selbsterzeugte SO_2 3,2 bis 3,4 Pf.

*) Flüssiges Schwefeldioxyd Prof. Dr. Aug. Harpf. Stuttgart. Enke. 1900.

**) Ein Beispiel ist die Sulfitstofffabrik Walsum a. Rhein, welche 1899 eröffnet durch eine einfache Bleirohrleitung (welche aber durch öfteres Einfrieren viele Störungen herbeiführte) von der nahe gelegenen Zinkhütte in Oberhausen das flüssige Schwefeldioxyd für Herstellung ihrer Kochlösungen bezog.

†) Wirksamere Vorsichtsmassregeln beim Transport haben weitere Wiederholungen solcher schrecklichen Ereignisse bis jetzt glücklicherweise ja verhindert.

*) Papierzeitung 1887, No. 61, S. 1782

Digitized by Google

In den letzten Preisen sind allerdings Zinsen und Amortisation für die Einrichtungen nicht inbegriffen, während die sonstigen Kalkulationsposten mit berücksichtigt wurden.

Der Preis spricht also gegen die allgemeine Anwendung von flüssigem Schwefeldioxyd in grossen Mengen, was aber die Benutzung geringer Mengen zur Nachhilfe im Betriebe keineswegs ausschliesst.«

An anderer Stelle hebt Harpf übrigens ganz richtig hervor, dass die aus den Kocherabstoss- etc. Gasen gewonnenen Flüssigkeiten fast nur aus Wasser und SO_2 bestehen, so dass man sich mit diesen durch gute Wiedergewinnungsanlagen gewonnenen Lösungen in ähnlicher Weise, wie mit flüssigem Schwefeldioxyd helfen könne.

Die **Wiedergewinnungsanlagen** der fassbaren Mengen SO_2 im Laufe des Fabrikationsprozesses spielen daher bezüglich der Rentabilität einer Sulfitzellstofffabrik eine Hauptrolle.

In der Porak'schen Fabrik in Moldaumühl beträgt dieselbe nach Harpf (Dingler's polytechnisches Journal Bd. 304 S. 190) 37 pCt. des theoretisch zur Lösungsbereitung nötigen Schwefels.

Ueberblicken wir die verschiedenen Verfahren zur Herstellung der von Tilghman zuerst vorgeschlagenen und angewendeten Lösungen doppeltschwefligsauren Kalkes, so haben sich die Einrichtungen und Verfahren in den letzten 25 Jahren ausserordentlich verschieden und zahlreich ausgebildet.*

Stellen wir nur die vorstehend besprochenen Typen zusammen so sind das:

I. Türme mit Wasser-, Kalkstein-, Dolomit- und Magnesia-Beschickung und natürlichem oder künstlichem Luftzug im Gegenstromprinzip arbeitend

1) Einzeltürme, natürl. Luftzug:
   a) Tilghman nur Wasserrieselung,
   b) Ekman mit Magnesiafüllung,
   c) Mitscherlich mit Kalkstein oder Dolomit.
2) Einzeltürme mit künstl. Luftzug und Kalk- resp. Dolomitfüllung in Amerika (nach Schilde.)
3) Mehrturmsysteme
   a) Ritter-Kellner mit Saugung, Kalkstein- oder Dolomitfüllung arbeitend,
   b) Ellis ebenso.

II. Kammerapparate mit Kalkmilch und Saugung arbeitend von W. Flodquist-Gothenburg u. A.

III. Bottichapparate
1) Mit Kalkstein-, resp. Dolomitfüllung, Ansaugen und Durchdrücken der SO_2-Gase arbeitend. Dr. K. Kellner u. A.
2) Mit Kalkmilch und Durchdrücken der SO_2-Gase
   a) A. Frank. Charlottenburg.
   b) Dougall
   u. A.
3) Mit Kalkmilch und Durchsaugen der SO_2-Gase
   a) E. Partington (England)
   b) Burgess (Amerika)
   c) Stebbins (Amerika).
4) Mit Kalkmilch, Ansaugen und Durchdrücken der SO_2-Gase arbeitend
   E. Porak (D. R. P. No. 26331).

Das Pictet'sche Verfahren mit schwefliger Säure allein zu kochen hat sich praktisch nicht bewährt.

Es ist kein Zweifel, dass besonders die verhältnismässig leichte und billige Herstellung der Sulfitlösungen, sowie die Möglichkeit der Wiedergewinnung eines Teiles der SO_2 mit die Ursachen waren, dass die Sulfit-Holzzellstoff-Fabrikation die Natron-Holzzellstoff-Fabrikation überflügelte; später wird noch gezeigt werden, dass auch andere Momente hinzukommen, um der ersteren den Vorrang zu sichern. —

*) Den Tatsachen entsprechend und ganz gegensätzlich dem vor $1^1/_2$ Jahren von Prof. Dr. Fittica Behaupteten.

Digitized by Google

Nachschrift.

Ich werde darauf aufmerksam gemacht, dass es Seite 338, linke Spalte, 14. Reihe von oben heissen muss:

»Im Raum 3 steht ein Burgess-Absorptionsapparat, 3,35 m Durchm., 7,6 m hoch mit 2 Luftpumpen . . .«

Es genügt demnach der eine grosse Apparat, um die Lösung für eine Tagesproduktion von etwa 82 t Sulfit-Zellstoff in der Oxford Paper Co. herzustellen.

Ueber die **Sulfitlösungs-Vorratsbassins** teilt mir ein Freund aus seiner Praxis in Amerika noch mit, dass man dort keine unterirdischen gemauerten Kästen oder zylindrischen Gefässe, wie vielfach bei uns in Deutschland benutzt, weil man nie sicher ist, ob dieselben Undichtheiten haben. Man verwendet vielmehr oberirdische hölzerne (Georgia Pine) Bottiche. Dieselben sind nicht mit Flacheisen, sondern mit etwa 25 mm Rundeisen und gusseisernem Schloss, durch welches die Enden des Rundeisens gehen und mit Schraubenmuttern angezogen werden können, zusammengehalten Das Rundeisen wird nicht so schnell durchgefressen! Die Vorratsbottiche besitzen weder Blei- noch Ziegelauskleidung und haben eine gewöhnliche, 4" = 100 mm dicke Holzdecke.

Die Bottiche, in welche abgegast wird, sind mit 5 mm dickem Bleiblech ausgekleidet und mit einer Lage säurefester Steine verkleidet. Die Decke der Bottiche besteht häufig nur aus Bleiplatten, welche an Holzbalken mittels angelöteter Bleiblechwinkel angenagelt sind. Die Balken, etwa 25 × 20 cm im Querschnitt, reichen quer über den Bottich und liegen in etwa 1 m weiten Entfernungen. Damit beim Ablassen der Lösung kein Vakuum entstehe, ist es ratsam, für diese Bleideckel einen Wasserverschluss anzuwenden, damit ein Eindrücken der Bleiplatten vermieden wird.

Für die Wiedergewinnung der SO_2 aus den Abgasen wird mir der **Dr. Drewsen'sche Separator** als zweckmässig hervorgehoben.

Die ersten Abgase werden durch eine Abgasleitung nur durch eine Kühlschlange geleitet, so lange helles Kondensat (starke wässerige Lösung von SO_2) fliesst. Wird das Kondensat gefärbt, so lässt man durch eine zweite Abgasleitung die Gase durch den Drewsen'schen Separator, in welchem sich eine dunkel gefärbte Flüssigkeit absondert, welche automatisch ohne Gasverlust entleert wird, die übrigbleibenden Gase passieren dann erst eine weitere Kühlschlange, welche nochmals helles Kondensat liefert.

Endlich ist zu erwähnen, dass Dr. Drewsen in der St. Regis Paper Co. und in mehreren anderen Anlagen Amerikas einen neuen Bottichapparat von Gebr. Luke mit zufriedenstellenden Resultaten eingeführt habe, der aus drei Bottichen besteht, die aber ohne Rührwerk arbeiten. Das SO_2-Gas wird mittels eines Ventilators durch die drei Bottiche nacheinander gesaugt. Jeder Bottich ist mit einer Kühlschlangenvorlage und einer rotierenden Pumpe versehen. Letztere saugt die Kalkmilch-Lösung des Bottichs unten ab, durch die Kühlschlangenvorlage hindurch und wirft sie durch ein Druckrohr gegen den Deckel desselben Bottichs. Auf diese Weise findet eine energische Absorption der SO_2 durch die verspritzte und gekühlte Kalkmilch statt. Das frische, stark SO_2haltige Gas tritt periodisch immer zuerst in den Bottich ein, in welchem die Lösung bei Betrieb der Zirkulation durch die Pumpe auf richtige Stärke gebracht werden soll, die nicht absorbierten Gase gehen nach Bottich 2 und 3 weiter. Hat die Lösung in 1 die richtige Stärke, so wird sie durch entsprechende Stellung von Ventilen in den Vorratsbottich gepumpt; dann kommt Bottich 2, schliesslich 3 zum Fertigmachen der Lösung daran.

Digitized by Google

Untersuchung der Lösungen,
welche in einer Ritter-Kellner'schen Sechsturmanlage hergestellt wurden.

Im ersten Turm wurden die Schwefelbrennofengase, im zweiten Turm die Kocherabgase periodisch dazu, im sechsten Turm das frische Wasser eingeleitet.

Die Turmanlage arbeitet also im Gegenstromprinzip.

Türme		I	II	III	IV	V	VI
Sp. Gew.		1,040	1,025	1,008	1,003	1,001	1,000
Gesamt-SO_2	Gramme im Liter	34,6	26,75	8,83	4,86	0,027	0,002
Saures Sulfit		15,4	9,77	3,33	1,73	nicht	nicht
Monosulfit		15,4	9,77	3,33	1,73	bestimmt	bestimmt
Freie SO_2		3,8	7,21	2,17	1,40		

Gehalte der aus dem VI Turm abziehenden Gase an SO_2:

0,00047 Vol. pCt. SO_2
0,00041 » » »
0,00009 » » »
0,00083 » » »
0,00067 » » »*

In derselben Fabrik, aus der obige Untersuchungen stammen, wurde ein sehr **niedriger Schwefelverbrauch und hohe Wiedergewinnung** festgestellt.

Bei einer Jahresproduktion von 1883 t ungebleichtem trockenen Sulfitstoff wurden à 100 kg nur 10,11 kg Schwefel aufgewendet.

Für Beantwortung der Fragen:

a) Wie viel Schwefel wird wiedergewonnen?
b) Wie viel Lösung ist nach Beendigung der Kochung des Stoffes mit direktem Dampf vorhanden?

wurden entsprechende Versuche durchgeführt.

In den zwei Ritter-Kellner-Kochern wurden die zubereiteten Holzspäne je 11,85 fm Fichtenholz und 22,42 cbm Sulfitlösung in einen Kocher eingefüllt und die Abgaseleitung an ein Fass, dessen Inhalt genau bekannt war, angeschlossen. Während der Kochdauer wurde die übergetriebene und kondensierte Flüssigkeit genau bestimmt. Zu Anfang ergab sich mehr, später immer weniger Flüssigkeit. Es wurden von 2 Kochungen 16,08 cbm, also auf eine Kochung 8,04 cbm Ablauge erhalten. Hiervon wurden Proben durch Entnahme von Lauge in gleichgrossen verschliessbaren Flaschen in gleichen Zeiträumen entnommen, die Durchschnittsprobe zeigte bei 15° C 1,039 sp. G., war klar, durchsichtig und von lichtbrauner Farbe.

Die Analyse nach Cl. Winkler, Praktische Uebungen in der Massanalyse S. 98 etc. ergab folgendes:

Durch Auskochen
austreibbare SO_2 26,82 g SO_2 im Liter,
durch Kochen mit Salzsäure
austreibbare SO_2 36,04 g SO_2 » »
durch Gewichtsanalyse
bestimmte SO_2 47,55 g SO_2 » »

oder:

Freie und zur Bildung von
saurem Sulfit erforderlich 26,82 g SO_2 i. Liter

*) Diese Gase rochen nur schwach aromatisch und nicht im geringsten nach SO_2. Nach ihrem Austritt aus dem 6. Turm leitete man sie noch durch ein mit Kalksteinen gefülltes und mit Wasser durchrieseltes Fass. Die Gase waren so rein, dass hier Getreidekörner keimten und die Pflänzchen gut wuchsen.

Digitized by Google

Als Monosulfit vorhandene 9,22 g SO_2 i. Liter
Nicht austreibbare (in Aetherschwefelsäuren u. Sulfonsäuren übergegangene) 11,51 » » » »
47,55 g SO_2 i. Liter.

Ferner wurde die Abdrücklauge beider Kochungen und der danach verbleibende Flüssigkeitsgehalt des Stoffes durch Trockenproben bestimmt. Es ergab sich à Kocher

12,45 cbm Abdrücklauge
10,90 » am Stoff* hängend
dazu 8,04 » Abstosskondensat
31,39 cbm
ab 22,42 »

etwa **8,97 cbm** Zufuhr pro Kochung durch den Heizdampf.

Wenn diese Versuche nach Mitteilung des einsendenden Freundes auch keinen Anspruch auf wissenschaftliche Genauigkeit erheben, so geben sie doch wertvolle Anhaltepunkte der Vorgänge beim Kochprozess.

Es ist an Hand derselben auch möglich, die Menge des wiedergewonnenen Schwefels zu berechnen.

Die frische Sulfitlösung enthielt nämlich 36,47 g SO_2 im Liter, also à Kocher 36,47 . 22,42 = 817,65 kg SO_2 = 408,82 kg Schwefel.

Die Abgaslauge enthielt 47,55 g SO_2 im Liter, demnach à Kocher 47,55 . 8,04 = 382,30 kg SO_2 = 191,15 Schwefel, davon sind, wie oben gezeigt, 36,04 g SO_2 im Liter wirksam, also 36,04 · 8,04 = 289,76 kg SO_2 = 144,88 kg Schwefel. 191,15—144,88 = 46,27 kg sind unwirksam.

Nur 408,82—191,15 = 217,67 kg S müssten hiernach durch Verbrennen von Schwefel pro Kochung in die Lösungen geschafft werden. Von allem Schwefel in den Lösungen wären hiernach 46,7 pCt. wiedergewonnen; dies erscheint freilich nach folgendem zu hoch!

Die Beobachtung des Betriebes während eines ganzen Jahres ergab:

1 592 950 l Sulfitlösung von
34,77 g SO_2 im Liter
17,38 g S im Liter
276 854 kg Schwefel in den Lösungen sind festgestellt, dagegen
188 094 kg Schwefelverbrauch der Schwefelbrennöfen
88 760 kg Schwefel durch Wiedergewinnung in die Lösungen gebracht.

Von dem in den Lösungen steckenden Schwefel bringt die Wiedergewinnung 32,06 pCt. auf, wenn man annimmt, dass der ganze in den Brennöfen verbrannte Schwefel in die Lösungen übergeht, was ja fast vollständig geschehen kann.

Volle 47,2 pCt. von dem frisch zugesetzten Schwefel sind dagegen durch die Wiedergewinnung in die Lösungen zurückgelangt.

Wir sehen an diesen fast ein Jahrzehnt zurückliegenden Betriebserfahrungen, dass man schon damals vereinzelt in Deutschland durch rationelle Wiedergewinnung der schwefligen Säure auf 10 kg Schwefelverbrauch pro 100 kg ungebleichten Zellstoff gekommen war Es wird behauptet, dass in neuester Zeit noch etwas günstigere Resultate erreicht worden seien.

Neuerdings wollen einige Cellulosetechniker Amerikas auch durch gute SO_2-Herstellungs- und Wiedergewinnungs-Einrichtungen auf 9 bis 10 kg Schwefelaufwendung für 100 kg Sulfitstoff gekommen sein.

*) Die Kochung ergab etwa 2322 kg tr. ged. ungebl. Stoff.

Das Kochen der Zellstoffe.

Für deutsche Verhältnisse handelt es sich in diesem Kapitel um den chemischen Aufschluss des zerkleinerten und gereinigten Strohhäcksels und zerkleinerten und sortierten Holzes und die dafür nötigen speziellen Einrichtungen.

Die Einrichtungen für das geeignete Vorbereiten der Rohstoffe, nämlich das

Digitized by Google

Zerkleinern, Reinigen und Sortieren von Stroh und Holz sind oben Seite 141—183 mitgeteilt.

Ueber die für den chemischen Aufschluss der Rohstoffe zweckdienlich anzuwendenden Lösungen sprechen S. 81—130, deren Herstellung und teilweise Wiedergewinnung behandeln die S. 184—344.

Einige Belehrung über die Bestandteile von Stroh und Holz, sowie über die be- und erkannten Vorgänge beim Kochprozess enthalten S. 131—141.

Die Verfahren und Einrichtungen für Zellstoffkochen sind sehr verschieden, und seien hier einige Unterscheidungen hervorgehoben.

Für Strohzellstoffkochen kann eine aus Soda und Kalk gekochte Natronlauge (in der Hauptsache Aetznatron als lösendes Agens) oder eine Sulfatlauge (neben Aetznatron noch Schwefelnatrium etc. enthaltend) angewendet werden.

Für Holzzellstoffkochen dienen gleichfalls Natronlaugen und Sulfatlaugen, dann aber auch noch Sulfitlösungen.

Man kann den Kochprozess so weit treiben, dass die inkrustierenden Bestandteile der Rohstoffe ganz entfernt werden, so dass ein relativ sehr reiner bleichbarer Zellstoff resultiert, und nennt ihn dann Zellstoff oder Zellulose; man kann aber auch den Kochprozess vorher unterbrechen, so dass noch inkrustierende Bestandteile im Stoffe bleiben und spricht dann von Halbzellulose (Stroh-Halbzellulose s. oben S. 70—80; Holz-Halbzellulose folgt später).

Wir haben, abgesehen vom ordinären gelben Strohstoff und vom rohen und gedämpften Holzschliff, an im Handel vorkommenden Surogaten* zu unterscheiden:

1) Soda-Strohzellstoff
2) Sulfat-Strohzellstoff
3) Soda-Strohhalbzellulose
4) Soda-Holzzellstoff
5) Sulfat-Holzzellstoff
6) Sulfit-Holzzellstoff
7) Soda-Holzhalbzellulose

Unterscheidung nach Bauart der Kocher.

A. Feststehende Kocher:

a) Liegende zylindrische Kocher.
b) Stehende zylindrische Kocher.

B. Drehkocher:

a) Zylindrische Kocher horizontal um Zapfen drehbar.
b) Zylindrische Kocher horizontal auf Rollen drehbar.
c) Zylindrische Kocher, welche um Zapfen, die senkrecht zur Zylinder-Längsachse in einer Horizontalen liegen, gedreht werden (Sturzkocher).
d) Kugelkocher um horizontral und diametral stehende Zapfen drehbar.

Bem. Die Drehung wird entweder mittels Rädervorgelege oder Schnecke und Schraubenrad bewirkt.

Unterscheidung nach der Beheizungsart.

C. Mit Feuer direkt geheizte Kocher.

a) Feststehende Kocher, mit Schutzsieben.
b) Feststehende Kocher mit nebenmontiertem Heizrohrkessel, der die Laugenerhitzung besorgt und die Zirkulation derselben durch den Kochkessel selbsttätig oder mit Hilfe eines Ejektors oder einer Pumpe bewirkt.
c) Drehkocher, und zwar zylindrische und Kugelkocher.

D. Mit gespanntem Dampf geheizte Kocher.

a) Der Dampf strömt direkt in das Innere der Kocher und vermehrt die Kochflüssigkeit durch Kondensation des Dampfes unter Abgabe seiner Wärme an den Kocherinhalt. Mittels direkter Rohreinmündungen, falscher Böden, oder Schutz- resp. Verteilungssieben wird der Heizdampf eingeführt und verteilt.

*) In der Folge soll, da bei beiden früher genannten Natron- und Sulfatverfahren Laugen mit Natronsalzen verwendet werden, die klarere Unterscheidung: „Soda“ und „Sulfat“ eingeführt werden.

Digitized by Google

b) Speikocher. Der Dampf strömt mit nachgerissener Lauge von unten in ein mittleres, vertikales Rohr, wird durch einen gewölbten Deckel des Kochapparates über die kreisförmige Oberfläche des stehenden zylindrischen Kessels verteilt, durchdringt das Kochgut und kehrt unten durch die Löcher eines kegelförmigen Siebbleches nach dem Mittelrohr zurück, um so einen kontinuierlichen Kreislauf zu machen.

c) Der Dampf erfüllt einen Dampfmantel.

d) Der Dampf durchströmt ein Heizrohrsystem im Innern des Kochers. In den Fällen c und d wird von dem indirekt wirkenden Heizdampfe eine Zirkulation der Kochflüssigkeit im Innern des Kochers eingeleitet und unterhalten. Das in den Heizrohren sich bildende Kondensations-Wasser verdünnt die Kochflüssigkeit nicht wie im Falle a und b, das Wasser kann durch Kondensationstöpfe abgeleitet und als reines, heisses Wasser im weiteren Verlauf der Stofffabrikation nutzbar gemacht werden.

Es gibt ferner:

a) Kocher ohne innere Auskleidung.

Diese Kocher haben vielfach durchlochte Schutzbleche an den Ein- und Austrittstellen des Dampfes und der Kochflüssigkeiten, um das Kochgut zurückzuhalten, vielfach auch noch falsche Böden, unter welchen der Dampf eintritt.

b) Kocher mit innerer Auskleidung.

Die inneren Auskleidungen haben den Zweck, entweder bei feststehenden feuerbeheizten Kochern ein Anbrennen des Kochgutes zu verhindern, indem, soweit die feuerbeheizten Flächen reichen, ein innerer Mantel aus schwächerem durchlochtem Blech angebracht ist, diese Kocher sind oben unter C a aufgeführt.

Die innere Auskleidung mit durchlochten Sieben als innere Auskleidung kann übrigens auch durch ein- und ausfahrbare, zylindrische Körbe aus durchlochtem Blech ersetzt werden.

Oder die Auskleidungen sollen die Zerstörung des Mantelmetalles (Eisen oder Stahl) durch saure Flüssigkeiten (Sulfitlösungen) verhindern.

Es kommen hier Metall- und Steinauskleidungen in Betracht, die später näher beschrieben werden sollen.

Aus dieser kurzen Aufzählung der Unterschiede erkennt man leicht, welche grosse Zahl von Kochverfahren und Kochapparaten kombiniert werden kann.

Für Erreichung des Effektes des chemischen Aufschlusses tritt nun die Wahl der Einrichtung, oder die Konstruktion des Kochapparates und dessen sonstiger Zustand während des Kochens mehr zurück gegen

1) die Wahl und Menge der beim Aufschluss des Kochgutes wirkenden chemischen Substanz,
2) die beim Kochen angewendete Temperatur, resp. Druck im Innern des Kochers und
3) die Zeit der Einwirkung der chemischen Substanz bei bestimmten Temperaturen.

Diese drei Momente wirken auf die schnelle oder langsame Vollendung und auf die Erreichung eines bestimmten gewünschten Effektes in augenfälliger Weise ein, indem sie sowohl bezüglich der Quantität, als auch der Qualität des gewonnenen Stoffes sich stark bemerkbar machen.

Es wird die Erfahrung zu bestimmen haben, wie lange eine Lauge oder Lösung von bestimmter Stärke auf einen Rohstoff bei einer bestimmten Temperatur einzuwirken hat, um eine bestimmte Ausbeute aus 100 kg Rohstoff in einer gewünschten Qualität zu gewinnen.

Dass die Grenzen der Lösungsstärke, der Temperatur und der Zeitdauer bei vorgeschriebener Quantität und Qualität nur enge bemessen sind, hat die Erfahrung ergeben, diese Grenzen liegen indes weiter, wenn nur die Quantität oder nur die Qualität vorgeschrieben ist.

Es sei gleich hier hinzugefügt, dass

Digitized by Google

durch gewisse Kunstgriffe und Manipulationen die Vollendung des Aufschlusses beschleunigt werden kann, wenn bezüglich der Lösungsbeschaffenheit und Temperatur gewisse Vorbedingungen erfüllt sind; es sei auf das Langsam- und Schnellkochen mit Sulfitlaugen S. 353/4 verwiesen.

Kochdiagramme.

Ein vorzügliches Mittel für den Zellstofffabrikanten, sich in leichter Weise einen Ueberblick über den Verlauf des Kochprozesses zu verschaffen und die günstigsten Bedingungen für Durchführung desselben für seine gegebenen Verhältnisse (Rohstoff, Chemikalien, gegebenen Einrichtungen) zu finden, ist die Auftragung von Kochungsdiagrammen auf Grund der direkten Beobachtungen während des Verlaufes des Kochprozesses.

Das Diagramm, welches Verfasser nach seinem ältesten aus Betriebserfahrungen entwickelten Kochtabellen (in der Papierstofffabrik Alt-Damm b. Stettin) von 1875 aufzustellen im stande ist, zeigt Fig. 158.

Es wurde damals frisches und trockenes Kiefernholz mit Aetznatronlauge von 1,2 bis 6 pCt. Aetznatrongehalt unter 10 Atm. Ueberdruck (entsprechend 183,05 ° gesättigten Dampfes) bei Anwendung direkten Feuers gekocht und aus 1 rm dünneren Holzes 95—100 kg, aus 1 rm stärkeren Holzes 100 bis 110 kg lufttr. Zellstoff gewonnen.

Die Erfahrung lehrte, dass man guten bleichbaren Stoff mit Laugenstärken nicht unter 2½ pCt. Na_2O Gehalt und nicht über 5,5 Na_2O Gehalt kochen solle.

Nach Baumé-Spindelmessungen würden, wenn nur Aetznatron in den Laugen wäre, diese Stärken zwischen 5 ° Bé und 11 ° Bé liegen (vergl. oben S. 82 Tab. I); in Wirklichkeit lagen aber die Spindelungen der damals als günstig erkannten Kochlaugen zwischen 6 ½ und 13 ½ ° Bé.

Die sichersten Kochresultate erzielte Verfasser bei Kiefernholz (vergl. S. 91, linke Spalte unten) bei 4 p C t. Na_2O-Gehalt oder ähnlich 9—9½ ° Bé, bei Einhalten von 10 Atm. Ueberdruck und 1¼ bis 2 Stunden Druckzeit. Die Länge der D r u c k z e i t, d. h. derjenigen Druckzeit, während welcher der erreichte volle Druck von 10 Atm. erhalten werden muss, wechselt bei einer bestimmten Laugenstärke mit der Qualität des Holzes, wie Fig. 158 deutlich zeigt.

Um 100 kg Kiefernzellstoff zu gewinnen, wurden damals etwa 1 4 5 0 l (≈ 1530 kg) 4 p C t. Na_2O haltiger Lauge, also 6 1,2 kg Na_2O = 78,9 kg Na O H in den Laugen aufgewendet.

Gekocht wurde in liegenden Kochern mit einfahrbaren Sieben. Die Aufwendungen an Na_2O sind sehr hoch im Verhältnis zu anderen Angaben.

J a m e s B e v e r i d g e gibt in einer Arbeit von 1899 bei Verarbeitung von Fichtenholz in stehenden mit Dampf direkt geheizten Kochern an, dass pro 100 kg trocken ged. Stoff nur etwa 750 l Aetz-

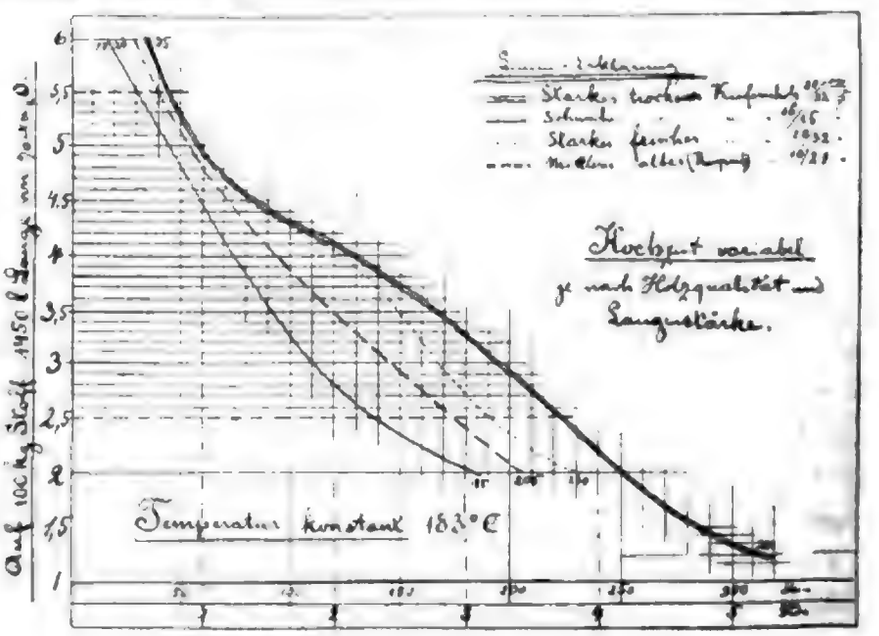


Fig. 158 Nordd. Kiefernholz-Feuerbeheizung. 183° C.
Diagramm: Kirchner, 1875. Betriebserfahrungen.

Digitized by Google

natronlauge mit 5 pCt. Na_2O-Gehalt aufgewendet werden.

Die 750 l wiegen 826 kg, somit 41,3 kg Na_2O = 53,28 Na O H.

Das wäre also 32,5 pCt. Chemikaliengehalt weniger in den Kochlaugen, als Verfasser für Kiefernholz anwendete.

Auch nicht so hohe Kochtemperatur resp. Druck wendet J. Beveridge an, er gibt 173° C Temperatur entsprechend 7,71 Atm. Ueberdruck an.

Ueber günstige Kochzeit wird angegeben 2 Stunden Anheizen, 4 – 5 Stunden Druckhalten, also ganze Kochdauer 6 bis 7 Stunden.

Genannter Verfasser hat schwedisches Fichtenholz im Laboratorium auf seine Ausbeutemenge untersucht, um den Einfluss der Temperatur bei gleicher Kochzeit und gleicher Laugenstärke, den Einfluss der Zeit bei gleicher Temperatur und gleicher Laugenstärke und den Einfluss der Laugenstärke bei gleicher Temperatur und gleicher Kochzeit festzustellen.

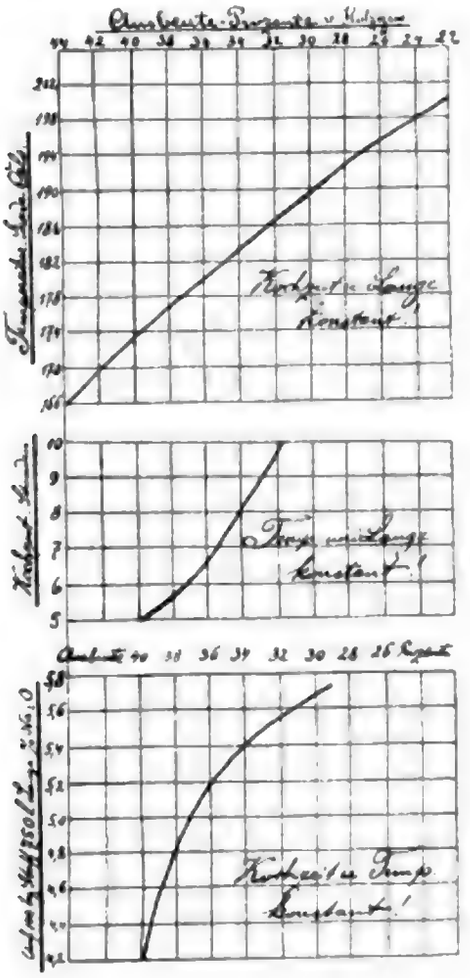


Fig. 159. Schwedisches Fichtenholz.
Direkte Dampfheizung 173° C.
Diagramm: Beveridge, 1899.
Laboratoriumsversuche.

Fig. 159 folgen die betreffenden Diagramme von Beveridge, aus denen deutlich der Verlauf der Kurven ersehen werden kann, die sich ergeben, wenn man von den 3 Faktoren den einen in weiteren Grenzen wechselt.

Er fand zwischen 166 bis 200° C wechselnder Temperatur, konstant bleibender Zeit und gleich starker Lauge 44 bis 22½ pCt. Ausbeute vom lufttrockenen Holzgewicht; bei gleichbleibender Temperatur und gleich starker Lauge, aber Wechsel der Kochdauer von 5 bis 10 Stunden 40 bis 31¾ pCt. Stoffausbeute; bei gleichbleibender Temperatur und gleicher Kochzeit unter Anwendung von Laugen mit 4,2 pCt. bis 5,72 pCt. NaOH-Gehalt (entspr. 8,7 – 11,3° Bé) 40 bis 29 pCt. Stoffausbeute vom lufttrockenen Holz.

Dazu bemerke ich, dass zu hohe Temperatur, zu lange Druckzeit, zu starke Lauge von Uebel sind!

Ich erinnere mich eines Vorkommnisses in meiner Praxis, dass ein Kocher bei 10 Atm. (wie vorgeschrieben) seine nach der Erfahrung innegehaltene Druckzeit hinter sich hatte. Der Kochermann schlug, da der Abblasehahn sich nicht drehen liess, mit einem schweren Schlüssel gegen den Hahnreiber, um ihn zu lockern. Der Ansatz mit dem Vierkant für den Schlüssel sprangen ab, und es dauerte weitere Stunden, ehe die Möglichkeit geschaffen war, den Kocher abzublasen. Das Resultat war, dass sehr wenig ganz verkochter Stoff resultierte, der zu unserem Erstaunen durchweg mit Holzkohlenstückchen von Hasel- bis Wallnussgrösse durchsetzt war.

Die Erklärung dürfte die sein: Der direkt mit Feuer geheizte Kocherinhalt wurde wesentlich höher erhitzt als beabsichtigt. Die Undichtheit (eine bei direkt geheizten Kochern oft eintretende Erscheinung) des Kochers hatte ein Freiwerden oberer Stoffschichten bewirkt, wodurch partielle Verkohlung (vielleicht der

Digitized by Google

noch Harz enthaltenden Astteile) des Stoffes eintrat. Ausserdem wurde der grösste Teil der gar gekochten Zellulose infolge langer Einwirkungszeit und hoher Temperatur der Flüssigkeit von letzterer gelöst.

Die für einen Fabrikbetrieb zu wählenden geeignetsten Temperaturen, Kochdauern und Laugenstärken darf man nicht mit Rücksicht auf die grösste Ausbeute feststellen, es kommt darauf an, zu welchem Zweck der erzeugte Zellstoff dienen soll.

Will man starke feine Packpapiere in gelblichbraunem Ton herstellen, zu dem der Stoff nicht gebleicht zu werden braucht, so kann man mit geringeren Laugenstärken durchkommen etc. Soll fein weiss gebleichter Stoff hergestellt werden, so ist zu berücksichtigen, wie viel Chlorkalk zur Erreichung der gewünschten Weisse gebraucht wird. Man wird gut tun, die Kochlaugen stärker zu wählen und sich mit geringerer Ausbeute zu begnügen, damit der Zellstoff mit verhältnismässig wenig Chlorkalk die verlangte Weisse erhält.

Für Kiefernstoff brauchte Verfasser in später von ihm (in den 70er Jahren) geleiteten Betrieben 15–30 kg Chlorkalk auf 100 kg weissen Stoff. Ab und zu lag auch ein Stoff vor, der selbst bei 35 pCt. Chlorkalkaufwendung nicht weiss wurde.

Einen lehrreichen Einblick hierüber gewähren die links unten stehenden Betriebsresultate von 4 Strohstofffabriken nach Roth*.

Es ist Sache der Kalkulation, die der Fabrikant jederzeit neben dem Fabrikbetriebe gewissenhaft durchführen muss, festzustellen, wie man am wohlfeilsten 100 kg Stoff von gewünschten Eigenschaften herstellen kann.

Um die Bleichfähigkeit gleich nach Vollendung des Kochprozesses zu erfahren, ist zu empfehlen, Handproben sauber auszuwaschen und in einem Becherglase portionsweise mit der Pipette Chlorkalklösung so lange zuzufügen, bis nach einigen Stunden die gewünschte Bleiche erreicht ist. Darauf ist der Stoff auszupressen und zu trocknen, so dass man die verbrauchte Chlorkalkmenge auf 100 kg Stoff ausrechnen kann.

Es ist selbstredend für Sulfatzellstofffabrikanten ebenso wichtig, wenn nicht noch wichtiger, sich Diagramme über die Betriebsresultate mit diesen noch Schwefelnatrium etc. enthaltenden Laugen zu verschaffen, man wird dadurch auf die vorteilhafteste Zusammensetzung der Laugen von selbst geführt.

Fabrik	Auf 100 kg Strohstoff aufgewendete Chemikalien und gewonnene Ausbeuten in kg.			
	Calc. Soda	Kalk	Chlorkalk	Ausbeute aus 1000 kg Stroh
I	56,25	40	18,0	400
II	55,10	34,4	19,5	435
III	50,00	35,5	23,3	450
IV	40,00	32,0	35,0	500

Diagramme der Sulfitkochungen.

Es sei der Verlauf einer guten Kochung von Sulfitstoff aus Fichtenholz im Mitscherlich-Kocher betrachtet und dargestellt.

Der Kocher hat 115 cbm Füllraum und ist mit 102,5 rm Kochgut (gute Scheiben, gutes Hackholz, Schleifspäne und Sägemehl) gefüllt. Es sind 74,5 cbm Lösung eingelassen. Die Lösung zeigt nach der Analyse

1,91% SO_2 frei
1,42% „ gebunden
3,33% SO_2 Gesamt.

Die Spindelung zeigte 5,3° Bé ∞ 1,039 spez. Gewicht.

Drucke und Temperaturen im Kocher, die Drucke in der Heizschlange (indirekte Heizung mit Dampf) und die beobachtete Abnahme des SO_2-Gehaltes der Lösung

*) Papierzeitung 1890 No. 70.

Digitized by Google

während des Kochprozesses sind Fig. 160 nach Aufschreibungen durch den Kochmeister (gleich während der Beobachtung auf kariertem Papier aufgetragen) wiedergegeben. An der gestrichelten Temperaturkurve links erkennt man den Verlauf des Dämpfprozesses bei allmählich steigender Dampfspannung im Innern des Kochers auf 0,3—0,4 Atm. Ueberdruck. Diese Temperaturkurve fällt plötzlich bei Einlassen der kalten Lösung. Nach Eintritt des Dampfes in die Heizschlange mit 2,2 - 2,8 Atm. Ueberdruck erhebt sich die Temperatur im Kochapparat in ca. 68 Stunden auf max. 125° C, sie fällt beim Abstellen des Dampfes und Ablassen des auf ca. 4,4 Atm. Ueberdruck gestiegenen Gasdruckes im Innern des Kochers langsam, dann schnell bei Einlassen kalten Waschwassers, wie es in jener Fabrik gehandhabt wurde; beim Ablassen des kalten Wassers steigt die Temperaturkurve wieder, durch erneutes Einlassen von kaltem Wasser fällt sie wieder u.s.f., wie die Zickzacklinie rechts unten zeigt. Die Kurven für den Gasdruck (schwarz mit Schraffur), Heizschlangendruck (punktiert) und die SO_2-Abnahme (Linie — · — · —.) gewähren einen klaren Ueberblick über den Verlauf des ganzen Kochprozesses. Bei dem regelmässigen Aufzeichnen und Vergleichen verschiedener Kochungen kann man leicht erkennen, ob die betreffende Kochung normal verläuft oder nicht. Die Dämpfoperation dauert etwa 10—11 Stunden, das Kochen 70 - 72 Stunden, das Waschen ca. 15 Stunden, Reinigen, Füllen und Leeren 20 Stunden. Im ganzen erfordert also eine Kochung 4¾—5 Tage. In einer Anlage mit zwei Mitscherlich-Kochern vermag man also drei Kochungen oder etwa 30 t Sulfitstoff in einer Woche herzustellen.

Genaue Untersuchungen über den Verlauf des eigentlichen Kochprozesses im Mitscherlichkocher verdanken wir Prof. Dr A. Harpf. In seiner Doctor-Dissertation 1892 Bern gibt er das Bild Fig. 161. Es wird weiter unten ausführlicher darauf zurückgekommen, hier sei nur bemerkt, dass Harpf's Diagramm genaue Auskunft gibt über den Druck und die Temperatur im Innern des Kochapparates, über den Gehalt an SO_2 (Gesamt, gebundene und freie), über das spez. Gewicht oder die Grade Bé, Gehalt an Trockensubstanz, organischer Substanz und Asche. Die Kenntnis und der Vergleich

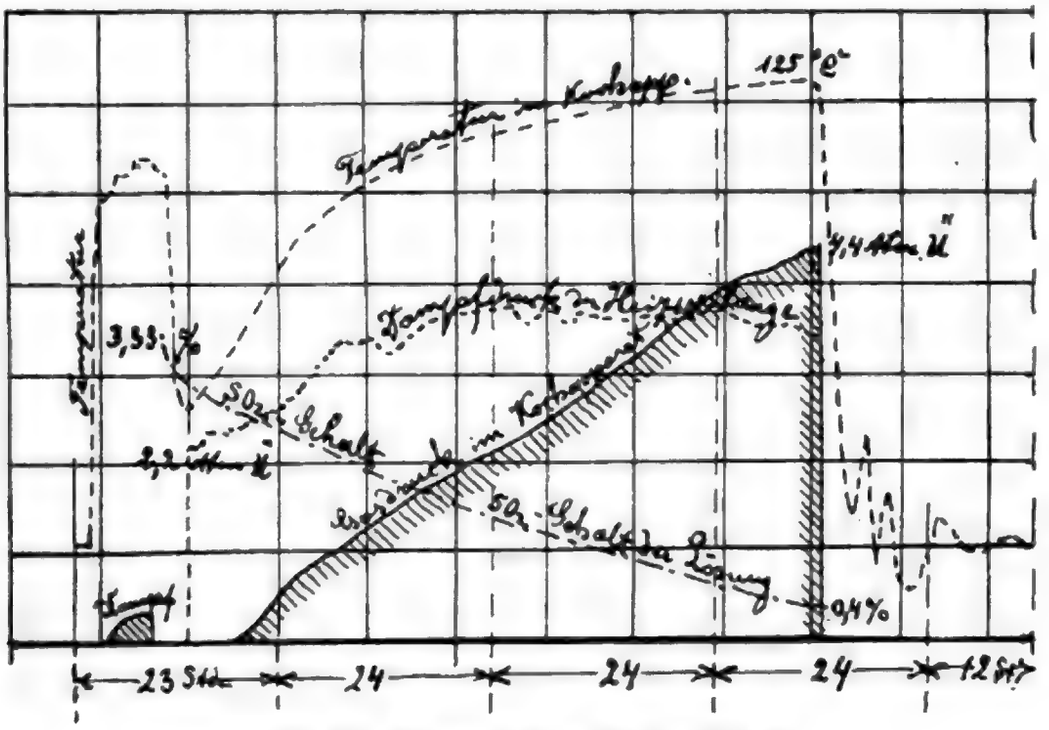


Fig. 160. Diagramme über eine Kochung im Mitscherlich-Kocher. E. Kirchner 1886.

Digitized by Google

all dieser Verhältnisse tragen wesentlich zur Klärung des Verständnisses der Vorgänge beim Kochprozess bei; freilich wird es nicht möglich sein, auch wenn ein Chemiker in einer Zellstofffabrik angestellt ist, solche eingehenden Untersuchungen für jede Kochung durchzuführen; dies ist auch nicht für jede Kochung nötig, es genügt solche von Zeit zu Zeit vorzunehmen. Das Diagramm Fig. 160 genügt für den laufenden Betrieb. Dasselbe kann, wie bereits gesagt, vom Kochmeister gemacht werden, während dem Chemiker die Bestimmung der SO_2-Gehalte der Kochlösung, so viel der Betrieb ihm Zeit lässt, obliegt.

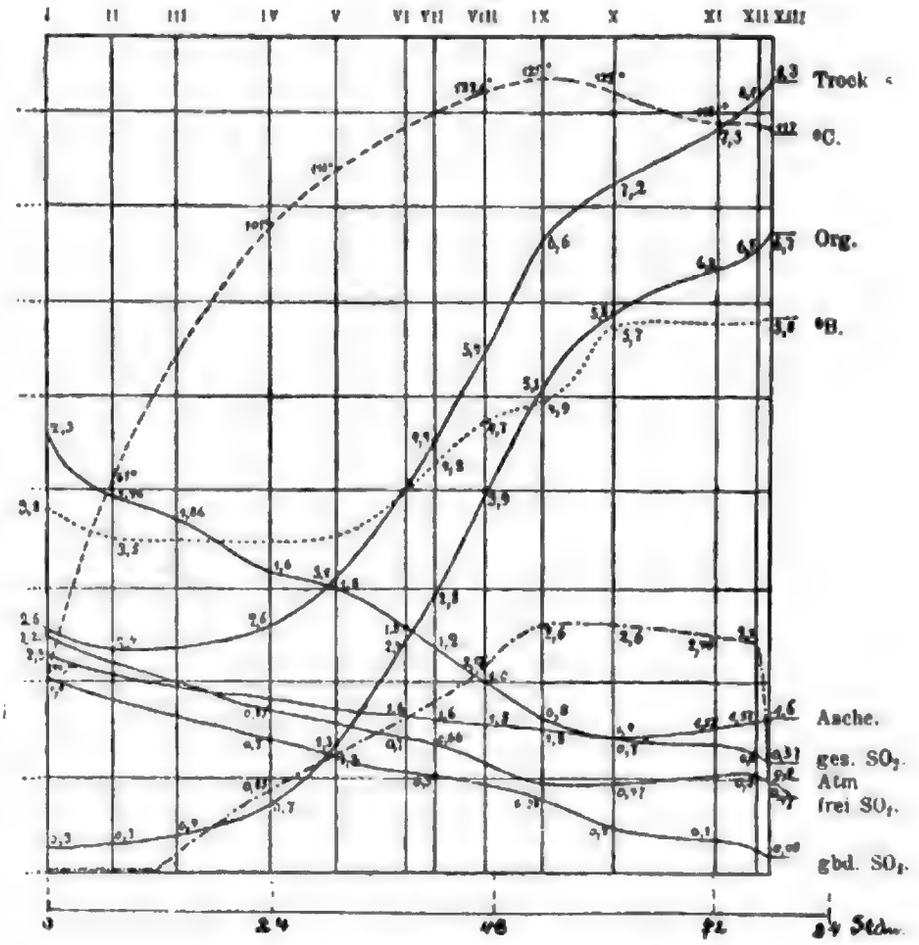


Fig. 161. Verlauf des Kochprozesses im Mitscherlich-Kocher. Dr. A. Harpf 1892.

Recht augenfällig zeigt das (in gleichem Massstab von Fig. 160 gezeichnete) Diagramm Fig. 162 im Gegensatz zu Fig. 160 den Unterschied der Arbeitsweise nach Ritter-Kellner mit direkter Dampfheizung (Schnellkochung) und nach Mitscherlich mit indirekter Dampfheizung (Langsamkochung).

Nach der Arbeitsweise Ritter-Kellner wird mit direktem Dampf von 5—6 Atm. Ueberdruck gekocht, das Hochgehen der Temperatur wird dadurch mehrmals unterbrochen, dass man bei etwa 113, 128, 132° C Gas abstösst oder Lösung ablässt und schliesslich bei der höchsten Temperatur (nicht über 139° C) vollends bis zu einem bestimmten zum Austreiben des Stoffes nötigen Druck (2—4 Atm.) abgast. Auf solche Weise ist man im stande, den Kochprozess in 12—14 Stunden zu vollenden Ein vorheriges Dämpfen erweist sich als überflüssig. Durch das Dämpfen kann allerdings auch hier der Vorteil erreicht werden, dass man den Kocher nach dem ersten Dämpfen, welches ein Zusammensetzen des Holzes zur Folge hat, mit weiteren Holzmengen nachfüllt; dadurch wird man mit gleicher Menge Lösung mehr Stoff kochen können, indessen ist ein zweites Dämpfen vor dem Lösung-Einlassen in diesem Falle angezeigt und ein Zeitverlust ist mit diesem Nachfüllen und

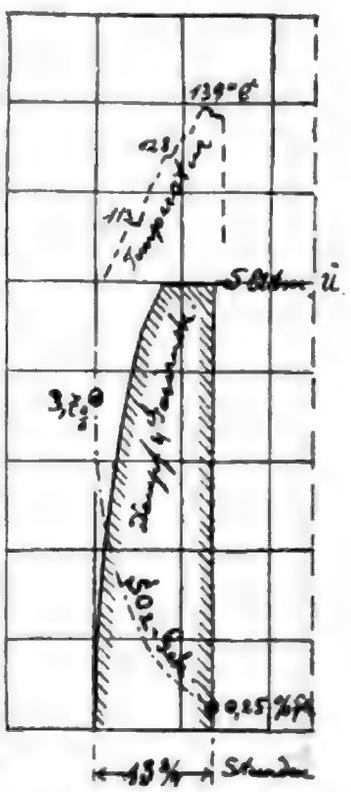


Fig. 162. Kochdiagramm. Ritter-Kellner 1893.

Digitized by Google

zweimaligem Dämpfen unvermeidlich. Hat man bei den stehend angeordneten Kochern eine Holzspan-Vorratskammer über dem Kocher und stösst man den fertig gekochten Stoff unten aus dem Kocher mit 2–4 Atm. Ueberdruck ab, so kann man in 15—18 Stunden eine Kochung vollständig erledigen. Dieser Zeitgewinn ist von so hoher Bedeutung, dass das Schnellkoch-Verfahren sehr vielfach benützt und von vielen Fabrikanten vorgezogen wird. Es wird von einigen Betrieben des In- und Auslandes behauptet, dass man mit 8 Stunden Kochzeit für Sulfitstoff durchkommen könne. Ob aber eine derartige Ueberstürzung des Kochprozesses auf die Menge und Güte von günstigem Einfluss ist, muss stark bezweifelt werden.

Die Vorgänge beim Kochen der Zellstoffe.

Zunächst sei auf das Studium des anatomischen Baues unserer Getreidestroh- und Holzarten im Kapitel „Rohstoffe" II A S. 20 bis S. 56 verwiesen. Die Tafel 16 auf S. 47 zeigt in den verschiedenen Figuren die äussere Gestalt eines ganzen Strohhalmes in natürlicher Grösse und den anatomischen Zusammenhang und Aufbau des Halmes stark vergrössert, Taf. 17, S. 51 die im Strohhalm auftretenden Elemente (Zellen) nach chemischer Zerlegung der Pflanze. Auf S. 29 und 32 ist das Gleiche von unseren Nadelhölzern, S. 36 das Gleiche von Aspenholz dargestellt.

Wir erkennen deutlich die grosse Verschiedenheit im Aufbau des Strohhalmes und eines Baumstammes und die Unterschiede in Länge und Breite, sowie die Formen und charakteristischen Wand-Details der Elemente (Zellen und Gefässe) beider Pflanzenarten.

Beachten wir besonders im Kapitel „Rohstoffe" II. A. S. 29 Fig. E die schematische Darstellung eines Stückchen Kiefernholzes, so erkennt man, wie die hohlen unten und oben zugespitzten Einzelzellen (C) zu einer festen, aber porösen Masse, dem sog. Gewebe, verbunden sind.

Es war im gleichen Kapitel S. 10 Fig. 4 B gezeigt, wie eine im Gewebe sitzende Zelle nach Ausreifen (bei unserem Stroh und Holz) in der Hauptsache aus einem Zellulose-Schlauch besteht. Die Wände dieses Schlauches haben vielfach konzentrisch gelagerte Schichten von verschiedenem Wassergehalt und sind von verschiedenen Substanzen Pectin, Lignin etc. infiltriert. Im Hohlraume des Schlauches findet sich, der Schlauchwand angelagert, ein zusammengetrockneter Primordialschlauch (von einer früheren weichen Protoplasmaschicht herrührend). Die Wände benachbarter Zellen sind von der Natur auf wunderbar zweckmässige Weise untereinander verbunden und mit einer besonderen äusseren Schicht oder Masse verkittet (der Mittellamelle). Manchmal sind die Zellwände und auch die Mittellamelle ganz durchbrochen (sog. offene Tüpfel), manchmal sind die Wände je zweier Zellen mit genau zueinander passenden runden Durchbrechungen (Löchern) versehen, deren Ränder gewulstete Lippen tragen; die Mittellamelle bildet eine feine Membran zwischen den Löchern (gehöfte Tüpfel). Den Verband mehrerer Kiefernholzzellen mit offenen und gehöften Tüpfeln zeigt Fig. G, S. 29 der „Rohstofflehre" in 400facher Grösse.

Die von der Natur den Stroh- und Holzgeweben gegebene Beschaffenheit ist derart, dass in der lebenden Pflanze ein Aufsteigen und eine lebhafte Zirkulation von Flüssigkeiten und Gasen und damit der Austausch und die Wanderung von Nährstoffen ermöglicht ist.

Diese Fähigkeit der lebenden Pflanze, Flüssigkeiten aufzunehmen und in sich zu verteilen, bleiben auch den toten Pflanzenteilen bis zu gewissem Grade erhalten, und das Gelingen des chemischen Aufschlusses von Stroh und Holz durch alkalische und saure Lösungen verdanken wir zum guten Teile der leichten Aufnahmefähigkeit der Pflanzenkörper von Flüssigkeiten.

Die Kapillarität der hohlen durchschnittenen Zellen, der offenen Gefässröhrchen, der Hohlräume in der Mittellamelle, der Harzgänge etc. leitet ein Auf-

Digitized by Google

saugen der flüssigen Lösungen ein. Die in den lebenden Pflanzen beobachtete so wichtige Funktion der Weiterleitung der Markstrahlen ins Innere desPflanzenkörpers, die Möglichkeit des Uebertrittes der Flüssigkeiten von einer Zelle in die andere durch offene Tüpfel, und durch die feinen Membranen der gehöften Tüpfel tun das Uebrige, die aufzuschliessenden, geeignet zerkleinerten Halmstücke, Holzscheiben oder Holzbrocken nach einer gewissen Zeit vollständig zu durchtränken. Die Zeit für diesen rein physikalischen Vorgang der vollständigen Durchtränkung wird naturgemäss mit der Ausdehnung der grössten Stücke des vorbereiteten Kochgutes wachsen. Die Ausdehnung der grössten Stücke hat beim Holz aber auch seine Grenzen. 3—3,5 cm Höhe der Holzscheiben von sonst beliebigem Durchmesser durchkochen bei Dämpfung und Langsamkochen noch vollständig. Bei solchen Scheiben findet die Durchtränkung vorwiegend von den kreisförmigen Hirnflächen aus statt, doch ist zu berücksichtigen, dass die Zerkleinerung zu so dicken Scheiben sich nur bei dem Langsamkochen (60—80 Std.) und künstlicher Unterstützung der Durchtränkung bewährt hat. Kocht man Scheiben nach Ritter-Kellner schnell, so hat man das Holz auch zu dämpfen und die Scheiben dürfen nur etwa 2—2,5 cm dick sein.

Die künstliche Unterstützung der Kapillarwirkung resp. der Durchtränkung des Holzkörpers besteht in einem vorbereitenden Dämpfen oder Austreiben der Gase aus demselben. Durch Abstellen des Dampfes zum geschlossenen Kocher und Eintretenlassen der kalten Lösung findet eine Kondensation und damit eine Luftleere im Kocher und im Innern der Holzstücke statt, die Lösung wird demnach mit viel grösserer Leichtigkeit ins Innere der Holzstücke eindringen.

Zu dem gleichen Resultat würde man durch Auspumpen der Luft aus dem geschlossenen Kochgefäss gelangen. Nach der Erfahrung kann man nach erfolgtem Dämpfen oder Luftauspumpen auf 15—18 mm Eindringen der Lösungen bei längere Kochzeit, 10—12 mm Eindringen bei kürzerer Kochzeit rechnen.

S. 354 war schon gesagt, dass nach der Ritter-Kellner'schen Kochmethode weder gedämpft noch die Luft ausgepumpt wird. Es wird eine lebhaftere Zirkulation der Kochflüssigkeit unterhalten und eine höhere Kochtemperatur benutzt.

Zu bemerken ist noch, dass die Unmöglichkeit der Durchkochung oder des tadellosen Aufschlusses der harten Aeste des Holzes, besonders auf den dichten Bau (Fehlen der Kapillarröhrchen) dieser Holzteile zurückzuführen ist.

Für das Aufsaugen der Lösungen durch Hirnflächen oder spitzwinkelig zu den Zellenachsen geschnittenen Holzflächen ist die Rauhigkeit oder Glätte des Schnittes jedenfalls von Bedeutung. Ein rauher Kreissägenschnitt unterstützt das Aufsaugen sehr gegenüber dem glatten Messerschnitt.

Die Durchdringung der Holzspäne mit Flüssigkeit von der Seite her durch Markstrahlen und Tüpfel hindurch geschieht in viel langsamerem Tempo.

Die beim Soda und Sulfat-Zellstoff-Kochverfahren früher bewährte Grösse der Holzbrocken von Kiefernholz wechselte zwischen 12 mm Länge, 7 mm Breite, 1 mm Dicke und Maximal-Dimension von 30 Länge × 20 Breite und 7 Dicke. Die Mehrzahl der Späne hatten im Mittel 23 × 15 × 4 Ausdehnung.

G. Türk* sagt betreffs des Schnellkochens: 25—30 mm lange Späne erfordern längere Kochdauer als 10—15 mm lange; dabei hat er beobachtet, dass beim Schneiden mit scharfen Hackmessern (unter etwa 45 bis 50° zur Zellenlängsachse) und Zerteilen der Scheibenstücke in Späne mittels einer Schleudermühle ein Verhältnis der Dicke zur Länge von 1 : 7 entsteht.

Türk sagt an dieser Stelle:

Ich legte versuchsweise $^1/_8$—$^1/_4$ mm dicke Hobelspäne in einen gelochten Bleitopf und packte diesen einem normal-

* Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1908 S. 3485/88 „Physikalische Vorgänge beim Sulfit-Kochprozess".

Digitized by Google

gefüllten Kocher bei. Nach normaler guter Kochung waren die Hobelspäne strukturlos wie kurzer Aspenschliff.

Unter gleichen Verhältnissen ergaben 1—1½ mm dicke Späne schon ein besseres Resultat, bei 3 mm Spandicke erhielt ich normalen Stoff, bei 10—15 mm Dicke aber zeigten sich gelbe bis braune mehr oder weniger harte Kerne.

Sägespäne mit Aesten zusammengekocht gaben keine Ausbeute, weil erstere zerkocht sind, wenn von den Aesten das anhaftende gute Holz eben weich geworden ist.

Hierzu sei bemerkt, dass diese Erscheinungen nur beim Schnellkochen zutreffen. Verfasser hat Jahre hindurch beim Langsamkochen in Mitscherlichkochern Sägespäne nesterweise eingetragen und bei normalen Kochungen aus den Sägespänen die ihrem Gewicht etwa entsprechende Ausbeute an Stoff gewonnen.

Es wurden sowohl sortierte Holzscheiben etwa 3 cm dick, sowie aussortierte ästige Scheibenstücke mit Sägespänen zusammengekocht, jedoch mit stets gleich günstigem Resultat.

Bei der Verschiedenheit dieser Beobachtungsresultate stellt also das Schnellkochen andere Bedingungen an das Zerkleinern des Holzes als das Langsamkochen.

Beim Langsamkochen ist die durchkochbare Scheibenlänge (Höhe der Scheiben) mit etwa 35 mm begrenzt, die Dicke der Stücke dagegen unbegrenzt (ganzer Durchmesser der Holzstämme). Für Schnellkocher würden sich nach Türk 21 bis 28 mm lange, 3 bis 4 mm dicke Späne am besten eignen; es geht aber, wie S. 356 schon gesagt, auch das Schnellkochen mit dünneren Scheiben.

Die zweckmässige Länge der Strohhalmstücke für das bewährte Soda- oder Sulfatverfahren wird sehr verschieden angegeben, die vollständige Durchdringung auch langer Stücke wird sehr begünstigt durch den Hohlraum des Halmes und durch die Längsaufspaltung der Strohröhrchen infolge Zusammenpressens in der Hackmaschine; im übrigen bilden die von Knoten zu Knoten reichenden Fibrovasalstränge (vergl. Rohstoffe II A S. 10, Fig. 3, d) sehr wirksame Kapillarröhren, auch ist die Ausdehnung der Halmwandungen mit 0,3 bis 0,4 mm sehr gering zu nennen.

Was die noch zum Teil unaufgeklärten chemischen Vorgänge beim Kochprozess anlangt, so sei auf die Ausführungen »Allgemeines« S. 131—141 dieses Abschnittes verwiesen. Hier genüge es zu sagen, dass es bei der Zellstofffabrikation auf Gewinnung eines zur Papierherstellung möglichst gut geeigneten Faserstoffes in möglichst grosser Menge aus Stroh und Holz ankommt; ob derselbe vollständig chemisch reine Zellulose ist oder nicht, erscheint nebensächlich, wenn nur die chemische Beständigkeit durch die Beimengungen nicht beeinflusst wird.

Sicher ist, dass die in vorigen Abschnitten besprochenen Natronlaugen und Bisulfitlösungen die Inkrusterien der Zwischenlamellen und Infiltrationssubstanzen der Pflanzenelemente leichter lösen als die Zellulose des Zellschlauches und so das Pflanzengewebe nach Erreichung und längerer Einwirkung einer gewissen Temperatur zum Zerfall bringen.

Wie weit man die Reinigung des sich ergebenden Zellstoffes treiben will, hängt von der Art des Papieres ab, in welches der Zellstoff umgewandelt oder zu dessen Herstellung er mit verwendet werden soll.

Ein braunes zähes Packpapier (Kraftpapier) besteht aus nur halb mit Aetznatron aufgeschlossenem Holzstoff (Halbzellulose). Ordinärer Zeitungsdruck enthält jetzt meist ungebleichten Sulfitzellstoff. Sollen Zellstoffe zur Herstellung feiner weisser Schreib- und Druckpapiere dienen, so müssen sie so beschaffen sein, dass sie sich hochweiss bleichen lassen. Um eine hohe Bleiche zu erreichen, ist die Auflösung der Inkrusten bis zu einem gewissen Grade zu treiben.

Dass beim Kochen in der Praxis auch Zellulose mitgelöst wird, lehren schon die geringeren Ausbeuten bei der Gewinnung im grossen gegenüber den wissenschaftlichen

Digitized by Google

Feststellungen des Zellulosegehaltes der Pflanzen.

Wird der Kochprozess zu lange ausgedehnt oder durch scharfe chemische Agentien zu weit getrieben, so tritt eine ungünstige Veränderung des verbleibenden Pflanzenrestes ein, so dass ein leicht zerbrechlicher, wenig dauerhafter, schwer bleichbarer Zellstoff resultiert.

Betrachten wir an Hand der Erfahrung mit Bezug auf die Pflanzenmenge die Ausbeute, die Menge der zur Wirkung kommenden chemischen Substanz, die Verdünnung derselben (also die Menge der Lauge oder sauren Lösungen), die aufzuwendende Temperatur und die Zeit der Einwirkung, so können wir zum Teil auf schon früher Gesagtes zurückgreifen.

Ausbeute unserer Getreidestroh- und Holzarten.

Es soll hier nur von ungefähren Ausbeuteziffern die Rede sein. Unser Getreidestroh ergibt bei Anwendung bewährter Fabrikationsverfahren etwa 36 bis 50 pCt. des Strohgewichtes an gebleichtem Strohstoff. Durchschnittlich rechnet man 40 pCt. Ausbeute vom Strohgewicht.

Von 100 kg lufttrockenem Stroh werden 60 kg organische und anorganische Substanz sich in den Kocherschlangen und Waschwässern vorfinden.

Es ergeben ferner durchschnittlich:

1,43 rm = 1 fm =	Kiefernholz etwa 550 kg lufttr. Gewicht	Fichten- und Tannenholz etwa 470 kg lufttr. Gewicht
Sodaverfahren	105–110 kg lufttr. Stoff	95–105 kg lufttr. Stoff
Sulfatverfahren	110–120 „ „ „	105–115 „ „ „
Sulfitverfahren	— — „ „ „	170–230 „ „ „

Beim Holz ist zu berücksichtigen, dass lufttrockenes Holz meist einen höheren Wassergehalt als der Stoff hat, also bei dem von der Lauge aufgenommenen Teil des Rohgewichtes ein Teil Wasser sich befindet.

Immerhin lassen obige Durchschnitts-Ausbeuteziffern erkennen, dass man beim Sodaverfahren aus Kiefernholz nur etwa 20 pCt., aus Fichtenholz nur etwa 22 pCt., beim Sulfatverfahren aus Kiefernholz etwa 22 pCt., aus Fichtenholz etwa 24,5 pCt., beim Sulfitverfahren, wenn man nur Ia Stoff gewinnen will, etwa 36 pCt. und, wenn man alles Holz in Ia sowie Ia und IIIa Stoff verwandelt, etwa 49 pCt. Ausbeute erhält. In den verschiedenen Fällen werden also 51 bis zu 80 pCt. des lufttrockenen Holzgewichts in die Lösungen übergehen.

Die Wirkung der Kochflüssigkeiten beschränkt sich nicht etwa nur darauf, die Zwischenlamellen-Substanzen zu lösen, sondern es findet ein Uebergang aller möglichen Zelleninhalts- und Zellwanddurchdringungs-Substanzen (Infiltrations-Substanzen) in die Flüssigkeiten statt, ja es wird namentlich bei den Soda- und Sulfatverfahren eine teilweise Lösung der Zellmembran-Substanz (Zellulose) selbst stattfinden.

Das Holz setzt sich übrigens, wie S. 356 schon erwähnt, beim Dämpfen auch etwas zusammen, und es ist ein Nachfüllen weiterer Holzmengen wie beim Stroh wohl möglich, aber wegen des Zeitverlustes für Nachfüllen und nochmaliges Dämpfen sehr selten ausgeübt.

Kochflüssigkeitsmenge auf 100 kg Rohstoff und 100 kg Stoff.

Dieselbe ist sehr verschieden und hängt von dem Gehalt an Chemikalien und der Beheizungsart ab.

In einer nach Sodaverfahren arbeitenden grösseren Strohstofffabrik, die 44,2 pCt. Durchschnittsausbeute erzielte, wurden auf 100 kg Stroh 220 l Aetznatronlauge, d. h. auf 100 kg Stoff rund 500 l aufgewendet.

Eine andere grosse Sulfat-Strohstofffabrik, welche 42,1 pCt. Stoffausbeute er

zielte, brauchte auf 100 kg Stroh 200 l, auf 100 kg Stoff 475 l Lauge.

In der vom Verfasser geleiteten Soda-Holzzellstofffabrik mit Dresel'schen direkt feuergeheizten Kochern (Einfahrsieben) wurden auf 100 kg Kiefernstoff 1450 l Aetznatronlauge aufgewendet, das entspricht auf den fm Holz etwa 2100 l.

Beim Mitscherlich-Kochverfahren (indirekte Dampfheizung) brauchte Verfasser pro fm Holz etwa 1725 l, für 100 kg Sulfitstoff etwa 750 l Sulfitlösung. Harpf kommt pro Festmeter Holz auf 1970 l Lösung und pro 100 kg Ia Stoff auf 1160 bis 1040 l Lösung.

Eine nach Ritter-Kellner arbeitende Sulfitholzzellstofffabrik brauchte nach der Angabe auf S. 346 à fm Fabrikationsholz 1892 l, nach Jahresdurchschnitt auf 100 kg Stoff 858,5 l Sulfitlösung, die sich durch das Kondensationswasser des Heizdampfes sogar pro 100 kg Stoff auf etwa 1160 l verdünnte.

Ausnützung des Füllraumes.

Im allgemeinen lässt sich sagen, dass 1 rm Füllraum sich bei Stroh am besten ausnützen lässt, wenn man es kurz schneidet. Langstroh und lange sperrige Halmenden packen sich schlechter ein als kurz geschnittener Häcksel. Beim Füllen ungeschnittenen Pressstrohes fasst ein Strohkocher nur $^2/_3$ des Gewichts an Häckselstroh. Man rechnet pro Kubikmeter Füllraum 120/125 kg Häcksel von etwa 40 m/m Länge. Grosse Vorteile hat man erreicht durch Eintragung des grössten Teiles des Häcksels, Einlassen der Laugen, $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde Drehen und dann Nachstopfen weiterer Häckselmengen. Auf diese Weise hat man eine Füllung von 150/160 kg pro Kubikmeter erreicht.

Bei Holz ist bekannt, dass aufgestelltes Rundholz à rm 0,7 bis 0,65 fm enthält. In Scheiben und Hackstücke zerkleinert, bringt man etwa 0,43 fm in 1 cbm Füllraum, in auf Hackmaschinen bohnengross zerkleinerter Form hat man etwa 0,37 fm Holz auf einen Kubikmeter Füllraum zu rechnen. Hier findet also das Gegenteil von dem bei Stroh Erfahrenen statt.

Sowohl die Stroh- wie die Holzteile haben eine bedeutende Aufnahmefähigkeit für die Kochflüssigkeiten. Beim Stroh ist dies bei den Hohlräumen der Halmteile leicht einzusehen, aber auch bei Holz ist die Sache leicht an folgendem Beispiel ersichtlich:

Ein liegender Mitscherlich-Kocher hat	115 cbm lichten Füllraum,
104 cbm dieses Raums werden mit Scheiben, d. h. mit etwa	44,5 fm Holz gefüllt.
Man konnte bequem	75,5 cbm Lösung einlassen
und behielt noch einen Gasraum von	6.0 cbm,
das ergibt zusammen	126 cbm.

Diese Rechnung beweist, dass während des Einlassens der Lösung von 44,5 cbm Holzmasse 11 cbm Lösung aufgenommen wurden.

(Harpf rechnet in seiner Doktor-Dissertation 1892 Füllraum des Mitscherlich-Kochers 120 cbm. Er füllt 60,6 rm = 42,42 fm Holz von etwa 20 000 kg Gewicht und 83,6 cbm Lösung ein, kommt also auf ein ungefähres Verhältnis Holz zu Lauge = 24 : 100 dem Gewicht nach.)

Das Holz erweist sich also in seiner Eigenschaft als poröses Pflanzengewebe nach dem Dämpfen bei Einlassen der Lösung sehr aufsaugend für Flüssigkeiten.

Die schnelle Durchdringung der Pflanzenkörper mit Kochlösungen ist dem chemischen Aufschluss ersterer natürlich sehr förderlich, indem die Lösung der Inkrusten etc. sofort eingeleitet wird resp. beginnt.

Aufwendung und Verlust an Chemikalien.

Die Zellstofffabriken hatten anfangs keine Wiedergewinnungseinrichtungen. In diesem Falle sind Aufwendung und Verlust an Chemikalien gleich gross.

Digitized by Google

Strohstoff nach Lahouse'schem Verfahren hergestellt, erforderte à 100 kg Stroh 13 kg käufliches Aetznatron (70 bis 72° engl.) und, da 48 pCt. vom Strohgewicht an Stoff gewonnen wurden, auf 100 kg Stoff 27,1 kg Aetznatron, entsprechend etwa 40 kg calc. Soda; dazu kamen auf 100 kg Strohstoff durchschnittlich 28 kg Chlorkalk; der Stoff war trotz dieser Chemikalienverluste keineswegs schön weiss und rein. Diese Resultate passen zu dem unter IV in der kleinen Tabelle S. 352 gemachten Angabe.

Kiefernholz mit Aetznatron in bleichbaren Stoff umzuwandeln, erforderte zu Anfang dieser Fabrikation (1870er Jahre) pro fm. Holz etwa 50 kg. auf 100 kg Stoff 38 kg Aetznatron (70 bis 72° engl.) und zur Bleiche à 100 kg Stoff 35 kg Chlorkalk.

Aufwendung und Verlust waren gleich.

Ganz anders und sehr verschieden hat sich dann im Verlaufe der letzten 40 Jahre bei den allmählichen Fortschritten und Verbesserung der Fabrikationsverfahren die Aufwendung und der Verlust an Chemikalien gestellt.

Der Abschnitt »Die Laugenherstellung des Natron- und Sulfatverfahrens« S. 262 bis 268 bringt darüber mehrere Hinweise.

Eine Strohstofffabrik, die nach reinem Sodaverfahren arbeitet, braucht auf 100 kg Stoff 53,5 kg wiedergewonnene (schwarze) Soda, 13,5 kg Ammoniaksoda, 29 kg Aetzkalk, 17,5 kg Chlorkalk. Man ersieht eine Aufwendung von 67 kg Soda* und einen Verlust von 13,5 kg Ammoniaksoda. Selbstverständlich sind die Aufwendungen von Aetzkalk und Chlorkalk gleichzeitig Verluste.

Eine andere Strohstofffabrik, die nach gleichem Sodaverfahren noch besser bleichbaren Stoff herstellte, hatte ungefähr gleiche Gesamtsodaaufwendung, aber 15,8 kg Ammoniaksoda und 35,4 kg gebr. Marmorkalkverlust auf 100 kg Stoff.

Sehr interessant ist der Vergleich zweier Strohstofffabriken, die Ia Stoff für ihre feinen und mittelfeinen Papiere herstellen.

			Sodaasche	calc. Soda	Ges.	Aetzkalk	Chlorkalk
Fabrik A	Aufwendung	Auf 226 kg Stroh oder 100 kg Stoff	34 kg	8,8 kg	42,8	25,7 kg	26 kg
	Verlust			8,8 kg	—	25,7 kg	26 kg
Fabrik B	Aufwendung	Auf 250 kg Stroh oder 100 kg Stoff	50 kg	23 kg	73	42 kg	15,5 kg
	Verlust			23 kg	—	42 kg	15,5 kg

Man erkennt hieran deutlich, was das Verfahren vermag. Auf 100 kg gebleichten Stoff stehen A 8,8 kg Soda, 25,7 Aetzkalk, 26 kg Chlorkalk gegenüber B 23 kg Soda, 42 kg Aetzkalk und 15,5 kg Chlorkalk, bei Erzielung eines etwa gleichwertigen Strohstoffes. Es stehen 42,8 kg wiedergewonnener Asche und Frischsoda in Fabrik A den 73 kg davon in Fabrik B gegenüber.

Eine dritte nach dem Sodaverfahren arbeitende Strohstofffabrik brauchte bei 41 pCt. durchschnittlicher Ausbeute des Strohgewichtes 58 kg gut grau bis weiss ausgebrannte Sodaasche, 13,5 kg Ammoniaksoda, 28,5 kg Aetzkalk und 17,5 kg Chlorkalk auf 100 kg gebleichten Strohstoff, also wieder 71,5 kg Asche und Frischsoda.

* Wobei zu berücksichtigen ist, dass die wiedergewonnene schwarze Soda in dieser Fabrik sehr gut, meist hellgrau bis weiss in Nachbrennkammern, also auch ziemlich hochprozentig gewonnen war.

Digitized by Google

Eine vierte Sulfat-Strohstoffabrik brauchte bei 42,1 pCt. Stoffausbeute vom Strohgewicht auf 100 kg gebleichten Strohstoff 49 kg wiedergewonnene Schmelze, 27 kg frisches Sulfat (Na_2SO_4 rob), zusammen also 76 kg Salze, 34,5 kg Aetzkalk und 14,5 kg Chlorkalk.

Sehr unrationell war die ältere Arbeitsweise mit festem Aetznatron des Handels. Man brauchte für 100 kg gebleichten Strohstoff bis zu 37½ kg (70/72°) Aetznatron, welches ganz verloren ging.

Die Holzzellstoff-Herstellung verlangte nach John Mc. Nicols Rezepten (1872) pro 100 kg Cellulose 50 kg Aetznatron (70/72°), später in der ersten Hälfte der 70er Jahre bei sehr unvollkommener Sodawiedergewinnung neben etwa 120 kg wiedergewonnener schwarzer Asche noch 38 kg Aetznatron (70/72° engl.). Erst hatte man also 50 kg, später noch 38 kg Aetznatron (damals etwa 16 Mark an Geld) Verlust pro 100 kg Stoff zu rechnen.

In den 80er Jahren hatten wir es in Deutschland auf etwa 15 kg Soda-, 60–65 kg Aetzkalk-Verlust pro 100 kg Zellstoff gebracht. Die Aufwendung an wiedergewonnener und frischer Soda zusammen betrug 110—120 kg pro 100 kg Zellstoff.

Das Sulfatverfahren beansprucht für 100 kg Holzzellstoff einen Aufwand von 113—120 kg Schmelze, 17—20 kg frisches Sulfat, d. h. 130–140 kg Natronsalze und 36–40 kg Aetzkalk. Es gehen demnach auf 100 kg Stoff 17—20 kg Sulfat und 36—40 kg Aetzkalk verloren.

Hiernach bringt das Sulfatverfahren Ersparnis an Geld und es verringert die Kalkrückstände; nach der Tabelle S. 358 erhöht sich die Ausbeute des Holzes an Stoff, letzterer wird zäher und ist mit weniger Chlorkalk besser bleichbar. Der Geruchsbelästigungen ist man an vielen Orten auch Herr geworden, wenn auch über das »wie« meist Stillschweigen bewahrt wird.

Das Sulfatverfahren ist indessen trotz der aus obigen Angaben hervorgehenden Vorteile vielfach wieder verlassen. Man hat nämlich, wie aus den Angaben für Strohstoff S. 360 Tabelle Fabrik A ersichtlich ist, neuerdings grosse Fortschritte im Sodaverfahren gemacht, so dass die früher stark hervortretenden Vorteile des Sulfatverfahrens jetzt auch beim Arbeiten mit Soda wieder erreicht werden können.

In Amerika wird fast nur, in Schweden vielfach und in Deutschland auch mehrfach wieder nach dem Sodaverfahren gearbeitet.

Ueber die Anwendung der Seite 284/86 beschriebenen kaustizierten und sulfitierten Kochlauge hat Verfasser vom Patentinhaber neuerdings erfahren, dass sie in Weissenfels und in einer weiteren Fabrik Deutschlands praktisch mit Erfolg durchgeführt ist.

Die Herstellung von 100 kg Sulfit-Holzzellstoff erfordert einen Aufwand von 14—22 kg Schwefel und 20–25 kg Kalkstein oder Tuff. Fehlen Einrichtungen zur Wiedergewinnung der schwefligen Säure*) oder sind dieselben unvorteilhaft eingerichtet und betrieben, so kann die ganze oder beinahe die ganze Schwefelmenge mit dem Kalkstein in Verlust gehen. Rationell konstruierte und regelrecht geführte Wiedergewinnungs-Einrichtungen haben den Schwefelverlust auf 12 kg, in besonders günstigen Fällen sogar auf 11 bis 9 kg pro 100 kg Stoff herunter zu bringen ermöglicht.

Aus Vorstehendem wird klar, wie verschieden die Material- und Chemikalien-Aufwendungen und Verluste sich stellen, und welchen Einfluss sie neben anderen Umständen auf die Selbstkosten des Stoffes haben müssen. Ganz ungefähre mittlere Angaben der umstehenden Tabelle lassen eine Vergleichung nach dieser Richtung zu und erscheinen daher hier am Platze.

Natron-Strohstoff erfordert danach die Bewegung von 860 kg, Natron-Fichtenholzzellstoff von 1880 kg, Sulfit-Fichtenholzzellstoff 1100 kg Rohstoff, Flüssigkeit und Chemikalien.

*) Die Wiedergewinnung der schwefligen Säure aus den Kocher-Abtossgasen ist oben Seite 324 332, 334/35, 338, 340 und 347 besprochen; es ist möglich, 40 bis beinahe 50 pCt. aller in den Kochlösungen enthaltenen schwefligen Säure wiederzugewinnen.

Digitized by Google

Für 100 kg Zellstoff sind im Mittel etwa zu rechnen:

Rohstoff	Mass fm	Gewicht kg	Füllraum cbm	Kochflüssigkeit l	Chemikalien Aufwand kg	Chemikalien Verluste kg
	Natronverfahren					
Stroh	—	250	1,8	500	70kg Natronsalze	20 kg Soda, 40 kg Aetzkalk
Fichtenholz	0,65	300	1,75	1400	115 „ „	18 „ „ „ ,65 kg Aetzkalk
	Sulfitverfahren					
Fichtenholz	0,45	210	1,2	850	18 „ Schwefel	10 kg Schwefel, 22 kg Kalkstein

Man erkennt die Unterschiede bei Stroh- u. Holzverarbeitung, besonders deutlich aber verschiedene Vorteile des Sulfitverfahrens gegen das Natronverfahren. Das Sulfitverfahren erfordert weniger Holz, kleineren Füllraum, weniger Kochflüssigkeit und wesentlich geringere Chemikalien-Aufwendungen und Verluste. Die Rückgewinnung der schwefligen Säure macht wenig Arbeit und beansprucht geringfügige Einrichtungen, während die für die Rentabilität unerlässliche Wiedergewinnung der Natronsalze komplizierte und kostbare Einrichtungen und zuverlässige teurere Wartung voraussetzt.

Bedenkt man, dass Sulfitstoff für viele Mittelpapiere ungebleicht verwendbar ist, während Soda- und Sulfatstoffe für die gleichen Papiere einer kostspieligen Bleiche unterzogen werden müssen, so erkennt man den Vorsprung, den der Sulfitstoff vor den Natronstoffen hat.

Die obige Tabelle macht keinen Anspruch auf Richtigkeit, sie mag aber den Herren Fabrikanten Anregung geben, die in ihren Betrieben bestehenden Verhältnisse genau zu bestimmen und wenn angängig nach der einen oder anderen Richtung zu verbessern.

Die Kocher und ihre Nebenapparate.

Allgemeines. Ueber die Kochersysteme nach den verschiedenen Bau- und Beheizungsarten ist Seite 348/49 bereits eine Einteilung gegeben.

Die Kocher haben den Zweck, den vorbereiteten Rohstoff (Strohhäcksel, Holzscheiben oder Holzspäne) und die Kochflüssigkeit (Natronlauge oder Sulfitlösung) im Innern aufzunehmen und zu ermöglichen, dass die Wärme direkter Feuerheizung oder indirekter oder direkter Dampfheizung auf den Rohstoff und die Kochflüssigkeit in hinreichender Menge und schnell überzuführen möglich ist. Da die für den chemischen Aufschluss der Rohstoffe notwendigen Koch-Temperaturen zwischen 125—185° C liegen, so müssen die Kochgefässe die dieser Temperatur entsprechenden hohen Drucke, also bis zu 10 Atmosphären Ueberdruck aushalten. Die Kochkessel sind somit für die jeweilig verlangten Drucke stark und solide genug zu konstruieren. Dabei ist dann nicht zu vergessen, dass drehende Kocher für scharfes oder Sand mitführendes Rohmaterial, wie besonders Stroh, abgesehen von etwa eintretender äusserer Oxydation der Mantelbleche auch innen fortwährend

Digitized by Google

durch Reiben und Schleifen abgenutzt werden und dass auf diese Abnützung von vornherein Rücksicht genommen werden muss, wenn sie nach vieljähriger Benützung noch stark genug sein sollen.

Einige alte Kocher sind ohne Frage infolge zu starker Abnützung des Bleches nach jahrzehntelangem Dienst explodiert. Augenzeugen berichten über Abnützung von Kochern bis auf einige Millimeter (Pappendicke) Blechstärke.

Besitzer und Aufsichtsbehörden sollten sich also zur Pflicht machen, solche alte Kocher von Zeit zu Zeit auf die Stärke der Wandungen prüfen zu lassen und, wenn zu schwach befunden, ausser Betrieb zu setzen.

Erst jüngst erfuhr man von einem explodierten Kocher der über 50 Jahre im Betriebe war, dessen Mantelbleche nur noch sehr dünn waren.

Die Kocher in einfachster Gestalt, Kugel- oder Zylinderform, müssen Einrichtungen für möglichst bequemes Füllen und Entleeren der Roh- und Kochstoffe, sowie der Koch- und Waschflüssigkeiten besitzen; erstere bestehen in zylindrischen, mit Deckeln dicht verschraubbaren Ansätzen oder in einem anschraubbaren ganzen Boden (an einem Ende der dann zylindrischen Kocher), letztere in Rohrstutzen mit Durchgangsventilen. Die Heizeinrichtungen sind sehr verschieden. Drehbare Kocher müssen ausserdem hohle Zapfen mit Rohrstutzen, Stopfbüchsen und Antriebsvorrichtungen besitzen. Alle Kocher verlangen eine ihrem Gewicht entsprechende solide Fundierung. Bei sehr langen liegenden Kochern ist auf ihre unausbleibliche Verlängerung und Verkürzung infolge wechselnder Temperatur und wechselnden Druckes Rücksicht zu nehmen. Von den Tragfüssen langer liegender Zylinderkocher befestigt man in der Regel nur das mittlere Paar auf dem Fundament, die anderen Tragfüsse lässt man zweckmässig auf Rollenlagern ruhen, die eine Verlängerung und Verkürzung der Kocherhälften in Richtung ihrer Länge leicht zulassen. Etwa an den Kochermänteln zu montierende Armaturen setzt man auf solid angenietete Stutzen und sorgt für eine dauerhafte Verpackung zwischen Stutzen und Armaturstück. Der Dichtung von Deckeln und ganzen Böden ist ebenfalls die grösste Sorgfalt zu widmen, verschiedene bewährte Dichtungsarten werden später besprochen werden.

Als Material der Kocherwandungen, welche den oben erwähnten Druck auszuhalten haben, hat sich das Schweisseisen-Kesselblech besonders gut bewährt. Schweisseisenblech ist gegen alkalische Flüssigkeiten durchaus widerstandsfähig, so dass es sich für Kocher, in welchen mit Natronlaugen Stoff gekocht wird, vorzüglich bewährt hat.

Die Frage nach dem besten Kochermaterial ist für die Zellstoffindustrie besonders wichtig, ja sie ist heut zu einer brennenden geworden, nachdem bei der Erzeugung von Sulfitstoff Kocher von Riesendimensionen verwendet werden, deren Explosion zu schrecklichen Unglücksfällen mit Verlust vieler Menschenleben führen können. Aber selbst nur der Bruch eines grossen Kesselmantels ohne schwere bedauernswerte Unfälle, wie sie auch mehrfach vorgekommen sind, haben einen oft sehr bedeutenden Geldverlust für den Fabrikanten im Gefolge. Es ist daher am Platze, an dieser Stelle hervorzuheben, dass Zellstoffkocher aus Flusseisen-Feinkorn- und Stahlblech aussergewöhnlichen Beanspruchungen, die die Praxis hin und wieder an sie stellt, sich nicht gewachsen zeigten und Defekte erlitten oder explodierten, während man derlei Erscheinungen an Zellstoffkochern aus Schweisseisen bisher nicht beobachtet hat.

Es wird auch von den Verteidigern des Flusseisens und Flussstahles zugegeben, dass Blechwände aus diesen Materialien bei Temperaturdifferenzen an der Innen- und Aussenseite Neigung zum Reissen zeigen. Diese Eigenschaft soll zwar das Flusseisenmaterial nur bei abnorm niedrigen Temperaturen und plötzlichen Temperaturschwankungen zeigen, es genügt aber die Konstatierung dieses Tatbestandes überhaupt, um dieses Material, das derlei Beanspruchungen beim praktischen Betriebe

Digitized by Google

ausgesetzt sein kann, von der Verwendung auszuschliessen.

Es kann für seine Anwendung nicht bestimmend sein, wenn ein anderes diesen Einwirkungen besser widerstehendes Material seltener und schwerer zu haben ist, auch wenn letzteres weniger homogen und etwas weniger fest ist. Wenn letzteres die Empfindlichkeit gegen Temperaturdifferenzen nicht zeigt, so ist das Grund genug, es vorzuziehen und dadurch Explosionen zu verhindern!*)

*) Es sind mir folgende Fälle der Empfindlichkeit des Flusseisen- und Flussstahlmaterials gegen Kälte bekannt geworden. Eisenbahnradkränze und Eisenbahnschienen springen häufig bei plötzlich einbrechender Kälte! Stahl-Lokomotiv-Feuerbuchsbleche wurden bei starkem Frost, ohne Wasser ruhig in einem Schuppen Sibiriens stehend, zerstört.

Ein Cellulose-Kocher, dessen Mantelbleche aus Stahl waren, erlitt einmal bei 2,5 Atm. Ueberdruck und Innentemperatur 106° C zwei Risse im vollen Blech (an den Ecken). Ein andermal rissen an demselben Cellulosekocher 2 Tafeln nebeneinander im vollen Bleche bei 118° C Innentemperatur und 1,6 Atm Ueberdr. (Aussentemperatur nicht bekannt).

In Perlen (Schweiz) passierte es am 5. Febr. 1886, dass ein sog. Stahlkochermantel bei 1,8 Atm. Ueberdr., 88° C im Innern zerriss, und zwar barsten 6 von 9 Schüssen in der Fig. 163 dargestellten Weise.

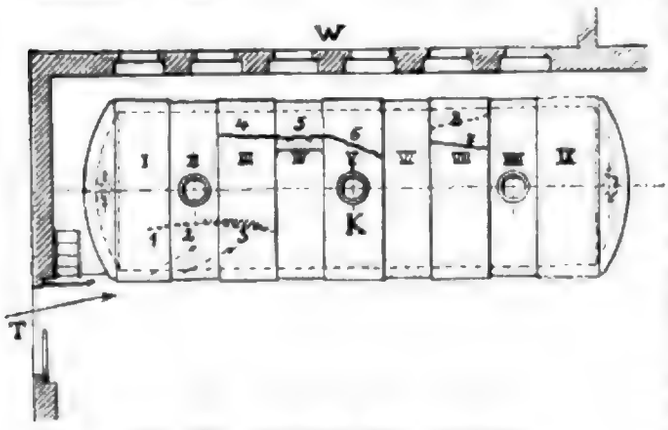


Fig. 163. Bersten eines Kochers

Die näheren Umstände, unter denen dieser Kocher zerriss, sind interessant und lehrreich genug, um hier näher aufgeführt zu werden. Der Kocher hatte 4 m l Durchm. 12 m Länge, er war mit gekrempelten und durch Nietung zusammengesetzten schweisseisernen Kopfplatten 20 mm dick und einem Stahlmantel 14 mm dick versehen. Er hatte innere verlötete Bleiauskleidung 2½ mm stark und eine 270 mm dicke Steinausmauerung. Während einjähriger Betriebszeit waren anstandslos 62 Koche ausgeführt, wobei anfangs Betriebsdrucke bis zu 6,8 Atm. Ueberdr. (lt. vorhandener Bücher) angewendet waren, während seit Monaten auf 4 Atm. Betriebsdruck zurückgegangen war. Der Kocher war vorschriftsmässig mit Holz und Sulfitlösung gefüllt, so dass oben ein Gasraum von etwa 400 mm Abstand vom Scheitel (reichlich 6 cbm = 6000 l) verblieb. In der Heizschlange (Heizung indirekt) war laut Aufschreibungen des Kochmeisters 3,7 Atm. Ueberdr., im Gasraum nur 83° C Temp. und 1,3 Atm. Ueberdruck.

Die Lufttemperatur war 23° C. Nachmittag 4 Uhr brachten Frauen und Kinder den Kaffee für die Arbeiter, dabei blieb die Eingangstür zum Kocherraum offen, so dass die kalte Luft den in der Erwärmung begriffenen Kochermantel bestreichen konnte. Der auf dem Boden über dem Kocher Kaffee trinkende Kochmeister sagte aus, er habe einen Schlag oder kurzen Knall vernommen, als wenn etwa ein Brett reisst. Das Unglück war geschehen!

Die Reparatur kostete 7000—8000 Frs. und einen mehrmonatigen Stillstand. Figur 163 erklärt den Vorgang noch deutlicher. An der Fensterwand W lag der Kocher K. Ein Flügel der breiten Fabriktür T stand offen, der kalte Zug traf zunächst die Platten I, II, III, II und III wahrscheinlich besonders stark. Im Moment des Abschreckens der Platten fand das Reissen des äusseren Schusses I durch halbe Schusslänge, des inneren Schusses II in ganzer Länge, des Schusses III an zwei diametralstehenden Stellen 3 und 4 in ganzer Länge, des Schusses IV und V je einmal, des Schusses VII zweimal 7 und 8 in ganzer Länge desselben statt. Das Durchreissen der Schüsse I, II und III in einer Richtung hatte ein Herausbiegen der schraffierten Blechteile um 11 mm aus dem Mantelumfange bewirkt, die übrigen Risse wurden erst später bei genauer Untersuchung des Mantels gefunden. Bemerkenswert ist, dass alle Risse 4, 5, 6, 7 und 8 nach der kalten Fensterseite W hin erfolgt waren, ferner dass Schuss I nur auf halbe Länge und Schüsse VI, VIII und IX gar nicht gerissen waren. Ich erkläre die Sache so, dass die Kopfdeckel aus Schweisseisen diesen verhältnismässig günstigen Ausgang bewirkten.

Es ist versucht worden, diesen Vorgang so zu erklären, dass der Kocher infolge zu hoher Füllung durch hydraulischen Druck gesprengt sei. Verfasser war aber wenige Sekunden nach erfolgtem Bruch zur Stelle und überzeugte sich durch Lüften des Sicherheitsventiles, dass nur Dämpfe im oberen Teil des Kochers waren; sobald tunlich, wurde zudem nach Oeffnen des

Digitized by Google

einen Mannloches konstatiert, dass die Füllung vorschriftsmässig mit vorgeschriebenem Dampfraum eingehalten war. Das an einigen Bruchstellen vor Reparatur herausgehauene Blechmaterial erwies sich als ganz vorzüglich zugfest und sehr dehnbar, so dass nur die partielle Abschreckung des Stahlmantels durch den kalten Luftstrom als Ursache dieses unglücklichen Ereignisses übrig bleibt.

In Podgora (Oesterreich) zerriss am 4. Nov. 1901 an einem stehenden, aus Teplitzer Flusseisen gefertigten Kocher von 4 m Durchm. 9,7 m Höhe nach 12stünd. Kochen eine 25 mm dicke Längslasche (Blechstärke war nur 20 mm) im gesunden Blech, wahrscheinlich auch infolge Temperaturdifferenzen†).

In der Dexter Sulphite Pulp and Paper Co in Watertown explodierte endlich im Jahre 1903 ein Zellstoffkocher aus Stahl von 4,27 m Durchm 9,15 m lang bei 2,8 Atm. Druck, dadurch kamen bei starker Kälte (— 10 oder — 29° C Kälte, war verschieden angegeben) durch Wegschleudern des Daches noch 3 weitere Kocher zur partiellen Abkühlung und explodierten gleichfalls.††)

Diese Explosionen, die mir bekannt sind, werden nicht erschöpfend sein, genügen aber für Berechtigung der Warnung:

„Man verwende kein Flusseisen- oder Flussstahlblech zur Herstellung von Kochern, sondern beschaffe das so gefahrdrohende Eigenschaften nicht zeigende Schweisseisenblech für Bau von Kochern".

Schweisseisenbleche haben sich auch bei direkter Koks- und Kohlenheizung und Arbeitsdrucken bis zu 11 Atm. Ueberdruck (∾ 187° C Temperatur) bewährt.

Bei Sulfitkochern, deren von den sauren Kochflüssigkeiten berührte Innenwände nicht aus Eisen ohne säurebeständigen Schutz bestehen dürfen, hat sich, wie in vorstehender Fussbemerkung gesagt war, Schweisseisenblech als äusserer Mantel gut widerstandsfähig erwiesen, während Flusseisen und Flussstahlbleche unter bestimmten Verhältnissen den Dienst versagten. Der innere Schutz aus einer Bleilage, oder aus Blei und Stein oder aus Stein allein kommt hier hinzu, über denselben ist später ausführlicher zu sprechen.

Die Wandungen der Sulfitkocher aus Steinmasse mit eingelegtem Eisengerippe, oder aus einem anderen säurebeständigen Metall, z. B. Bronze herzustellen, hat zu keinen günstigen Resultaten geführt, wohl aber zum Gegenteil.

Bezüglich der Bestimmung der Wandstärke unserer Kochergefässe sind im allgemeinen die Erfahrungen des Dampfkesselbaues massgebend, doch sollte bei Kochern, die inneren oder äusseren aussergewöhnlichen Abnützungen ausgesetzt sind, ein Zuschlag zur errechneten Wandstärke gemacht werden. Auf eine Entlastung der Mantelbeanspruchung der ausgemauerten Sulfitkocher durch den Steinmantel darf schwerlich gerechnet werden, da die Zugfestigkeit von gutem, durchaus dichtem Mauerwerk im Mittel auf höchstens 20 kg pro qcm*) gerechnet werden darf, dabei ist man indes nie sicher, ob nicht die Zugfestigkeit überhaupt in Frage stellende grössere Risse im Mauerwerk vorhanden sind.

Nach von der Mechanik aufgestellten Formeln rechnet man die Wandstärke von Kugelkochern

$$s = \frac{D \cdot p}{4\, k_z},$$

von Zylinderkochern

$$s = \frac{D \cdot p}{2\, k_z},$$

wo D der Durchmesser des Gefässes in cm, p der Arbeitsdruck in Atmosphären Ueberdruck = Druck in kg/qcm, k_z = kg/qcm zulässiger Zugfestigkeitskœffizient des durch Nietung hergestellten Mantels.

So erhält man z. B. für einen Kugelkocher 3 m Durchm., der bis zu 6 Atm. Ueberdruck arbeiten soll, bei zweireihiger Nietung $k_z = 350$ (nach Bach)**) angenommen

$$s = \frac{300 \cdot 6}{4 \cdot 350} = 1{,}3 \text{ cm}$$

Eisenblechwandstärke; macht man für innere Abnützung 5 mm Zuschlag, so wäre die Kugel in 18 mm dickem Eisenblech herzustellen.

Ein zylindrischer Sulfitkocher mit 5 m Durchm. des Mantels, der bis zu 4 Atm. Ueberdr. angestrengt und dreireihig ver-

†) Wochenblatt 1902 Seite 953.

††) Wochenblatt 1903 Seite 503 und 1035.

*) Hütte, 18 Aufl. S. 352.

**) Bach. Maschinenelemente, 8. Auflage 1901 S. 178.

Digitized by Google

nietet werden soll, darf nach Bach nur auf $k_z = 395$ kg/qcm angestrengt werden, es wäre $s = \frac{500 \cdot 4}{2 \cdot 395} = 2{,}6$ cm $= 26$ mm Wandstärke notwendig.

Ein Natron-Zellstoffkocher von 1,3 m Durchm. 10 Atm. Ueberdruck mit doppelreihiger Nietung sollte 17 mm dicke Eisenbleche für den Mantel erhalten.

Ein Sulfitkocher 4 m Durchm. 4 Atm. Ueberdr. verlangt bei doppelreihiger Nietung 22 mm dicke Eisenblechtafeln, ein solcher von 5,6 m Durchm. und 4 Atm. Ueberdr. (wohl die grösste Dimension) mit dreireihiger Längsnietung sollte 30 mm dicke Eisenblechmäntel erhalten.

Da eine bestimmte Wandstärke der Kessel- und Kochermäntel gesetzlich nicht vorgeschrieben ist, sondern nur eine Wasserdruckprobe der Gefässe, so kommen oft recht bedeutende Abweichungen von diesen errechneten Werten vor.

So waren die schon 1880 von H. Fölzer Söhne in Siegen für Löhnberg gelieferten Kochkessel 4 m Durchm. 4 Atm. Ueberdr. nur 15 mm im Mantel stark. Diese Kessel sind heut (1904) noch im Betriebe. Eine durch vorzügliche Kesselschmiedearbeit berühmte sächsische Firma führte noch jüngst 5 m Durchm. Sulfitkocher für 4 Atm. Ueberdruck in dreifacher Längsnietung 19 mm stark aus, während Bachs Vorschriften 26 mm Blechstärke verlangen.

Der in Perlen 1886 durch Reissen von 6 Schüssen unbrauchbar gewordene Kocher von 4 m Durchm. für 4 Atm. Ueberdr. hatte nur 14 mm Blechstärke, das Material war, wie bereits erwähnt, Flussstahl.

In Amerika werden die stehenden Natron-Holzzellstoffkocher in ganzem Mantel, Böden und Mannlöchern zu einem Stück zusammengeschweisst geliefert.

Was nun die Nebenapparate der Kocher anbelangt, so sind dies besondere Laugenerhitzungseinrichtungen, wie sie Dixon nach einem amerikanischen Patent*) schon 1864 an Strohkochern in Form einer Heizschlange und Pumpe, Ungerer 1871 als Laugenkochkessel bei seinem Natronholzzellstoffverfahren, Dresel 1878*) als Röhrenerhitzungskessel mit automatisch wirkender Laugenzirkulation bei Holzzellstoffkochern anwendeten. Ferner sind die Rohstoffvorbereitungsgefässe hierher zu rechnen, wie der Strohlauge- oder Einweichkessel von Römer & Lahouse. Auch die Ueberdruckgefässe für Kochflüssigkeiten an Sulfitkochern sind zu erwähnen. Endlich die Abstossgefässe für fertig gekochte Stoffe mit den Kochflüssigkeiten.

Es ist selbstverständlich, dass die zuerst erwähnten Laugenerhitzer aus Schmiedeisen bestehen und denselben Druck aushalten müssen, wie die Kocher selbst. Die zu zweit erwähnten Einweichkessel sind auch aus Eisen und arbeiten nur mit geringem oder gar keinem Druck. Ueberdruckgefässe für Sulfitlösungen müssen innen säurebeständig verkleidet und auch für den Kocherdruck berechnet sein.

Die Abstoss- und Aufnahmegefässe für Natronstoffe sind aus Eisen gefertigt und entlassen die freiwerdenden Dämpfe durch weite Abzugsschlote ins Freie. Das letztere ist bei diesen Einrichtungen der Sulfitstoffkochereien auch der Fall, sie sind aber gewöhnlich aus Holz gefertigt.

Es sollen nun einige früher bewährte und gegenwärtig benutzte Kochereieinrichtungen besprochen werden.

Kocher mit direkter Feuerheizung.

Das Kochen von Strohhäcksel oder von Holzhackspänen in mit direktem Feuer geheizten Kochern setzt voraus, dass entweder das Kochgut mit der Flüssigkeit durch starke Rührer in Bewegung erhalten wird, oder dass der Kessel sich dreht, oder dass ein innerer Mantel aus gelochtem Blech das Stroh oder das Holz von den geheizten Kesselwänden ferne hält.

F. Thiry in Huy (Belgien) hat fest montierte, liegende Kocher mit inneren starken Rührarmen und Ketten und direkter

*) Hofmanns Handbuch II. Aufl. S. 1165.

*) M. Schubert Cellulosefabrikation, II. Aufl., 1897, S. 90.

Digitized by Google

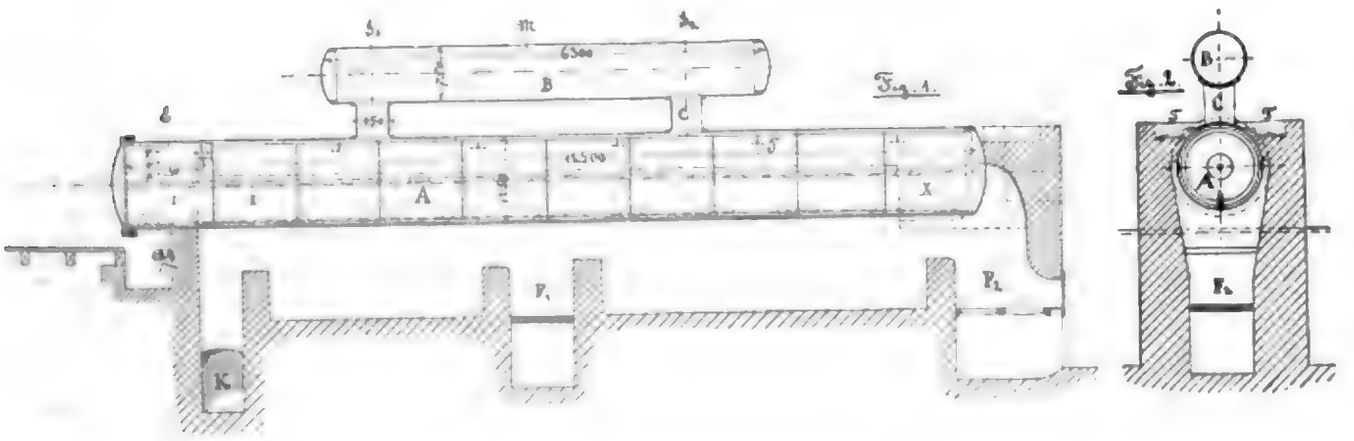
Feuerheizung mit gutem Erfolge angewendet.

Houghton ist als Erfinder der in horizontale Kocher einschiebbaren zylindrischen Käfige aus gelochtem Bleche zu nennen. In die Käfige kam das Kochgut, so dass es die von Dresel und Lee mit direktem Feuer geheizten Kocherwände nicht berührte. Sinclair und Mc Nicol brachten in den stehenden zylindrischen Kochern einen Mantel aus gelochtem Blech an, so dass auch hier die Kochflüssigkeit zwischen der direkt geheizten Kocherwand und dem inneren Blechmantel, sowie durch den Inhalt zirkulieren konnte, das Kochgut aber abgehalten war, die geheizten Kocherwände zu berühren.

Die frühere Natronholzzellstofffabrik »Cellulosefabrik Nurmis bei Wiborg in Finland« hatte Kugelkocher, welche in einem ofenähnlichen gemauerten Gehäuse sich drehend, von einem Koksfeuer umspült waren. Die 1872 in Betrieb gekommene Cellulosefabrik Cöslin und später die Cellulosefabrik in Salach (Württemberg) haben die ersten Betriebsjahre direkte Feuerbeheizung ihrer aufrechtstehenden Sinclair-Kocher angewendet, gingen aber später zur Heizung mit direktem Dampf über.

Die direkte Feuerheizung dürfte nur noch in wenigen Fabriken benutzt werden.

Verfasser hatte in Alt-Damm und Aschaffenburg den Betrieb mit solchen Kochern mehrere Jahre zu leiten, und gibt Taf. 164 Fig. 1 und 2 Längsschnitt und Querschnitt von solchen Holzzellstoffkochern, wie sie in Alt-Damm nach Lee's, in Aschaffenburg nach Dresels Vorschriften eingerichtet waren.



Taf. 164. Natronholzzellstoffkocher. 1875.

Beschreibung: Fig. 1. Längsschnitt der Kochereinrichtung: A Kocher mit Deckelverschluss am linken Ende, B Dom, C Verbindungsstutzen, T Träger des Kochers, p, p, p drei Probierhähnchen, w Hahn mit offnem Laugenstandrohr, E Einlassventil für die Kochlauge, Ab Ablassventil, S_1 und S_2 Sicherheitsventile, jedes 62 mm l.-Durchm. mit Hebelbelastung, jedes hat an seinem Stutzen ein Federmanometer, M Ablasshahn für den Dampf mit anschliessendem Ablassrohr nach dem Braunlaugebassin, F_1 und F_2, die 2 Feuerungen, K Fuchskanal nach altem Arrangement, I, II . . . X bedeuten die zehn gelochten Spansiebe, an einem Ende mit Pasquil-Deckelverschluss und mit 2 Rollen ausgestattet, die auf einer der Länge nach im Kocher A liegenden ⊥ Schiene und zwischen 2 Seiten-Führungsschienen das Einfahren und Herausziehen der Spansiebe ermöglichten. Fig. 2. Querschnitt durch den Kocher mit Dom und Feuerung.

Uebereinstimmend hatten die englischen und deutschen Kocher etwa 12,5 m Länge 1,25 m l Durchm., einen Dom von 0,75 m Durchm. 6,3 m Länge mit 2 oder 3 Verbindungsstutzen. Die Heizfläche betrug 23 qm, die Rostfläche zweier Feuer 2,7 qm.*)

*) Dies ist ein Missverhältnis H : R. = 8,5 : 1, indem bei unseren Dampfkesseln H : R = 25–35 : 1 eingehalten wird. Man arbeitete so forciert und mit Wärme-, d. h. Kohlenverschwendung!

Verfasser änderte dieses ungünstige Verhältnis, indem er zwei nebeneinanderliegende Feuer am einen Ende des Kochers mit zusammen nur 1,5 qm Rostfläche anordnete und die Feuerung in der Mitte des Kochers beseitigte. Die Heizfläche wurde auf 25,5 qm vergrössert, dadurch erreichte man das günstigere Verhältnis H : R = 17 : 1 und konnte doch noch mit hinreichender Forcierung arbeiten.

Da nun die vordere Quernaht nächst dem Feuer F_2, Fig. 1, Taf. 164 unter der Hitze des ersten Feuers stark zu leiden hatte, wurde für den ersten Teil des Kessels ein Schutzgewölbe (nach den punktierten Linien der Taf. 164 Fig. 1) angeordnet, was sich als zweckentsprechend erwies. Eine lange durchgehende Feuerplatte aus bestem Schweisseisenblech für den zuerst vom Feuer getroffenen Teil des Kessels angeordnet, war ebenfalls von günstiger Wirkung. Schliesslich habe ich die Rostfläche R der Kocher auf 1,2 × 0,6 = 0,72 qm, bei H = 24 qm verkleinert, also H : R = 33 : 1 und brachte trotzdem in 4 Stunden den Kocher schon auf Druck.

Bei Fabriks-Vergrösserungen wurden neue Kessel aussen und innen verstemmt verlangt und geliefert; ausserdem wurden Undichtheiten des Kochers, sobald sie starkes Ausfliessen der Lauge erkennen liessen und sich im Feuerzuge calcinierte Soda bildete, durch gewissenhaftes Nachstemmen beseitigt.

Was den Füllraum der Kocher anlangt, so enthielten die 10 Siebe aus gelochtem Blech jedes 1,12 m l Durchm., 1,18 m lang, 11,6 cbm Inhalt bei 15,8 cbm Gesamtraum des Unterkessels. Aufgepumpt wurde der Unterkessel mit etwa 9,5 bis 10 cbm Lauge (im Mittel 4% Na_2O-Gehalt) etwa bis zum mittleren Probierhahn Taf. 164, Fig. 1. Die 10 Siebe enthielten in gehackten u. vermahlenen Spänen 4 fm ∾ 6 rm geschältes ∾ 7 rm rohes Rundholz (Stoffergebnis je nach Kiefernholzsorte 650 bis 750 kg lufttr. ungebl. Cellulose).

Auf 100 kg Stoff wurden 1875 bei alter englischer Einmauerung mit 2 Feuern 115 bis 112 kg gute schlesische Steinkohle (Preis der Kohle: Königsgrube frei Fabrik 2 M. die 100 kg) verbrannt. Bei H : R = 33 : 1 sank der Kohlenverbrauch auf 100 kg pro 100 kg ungebl. Stoff.

Bevor Erfahrungen in schonender Beheizung und schneller Beseitigung von Defekten gewonnen waren, brachten die Undichtheiten der Kocher vielen Aufenthalt, der Feuerzug verlegte sich nach einer Anzahl von Kochungen mit calcinierter Soda, so dass die Feuer nicht ordentlich brannten und das Fertigwerden der Koche oft sehr verzögert wurde. Es war eine grosse Not, und Angst für den techn Leiter und den Reparateur!

Die einseitige forcierte Erhitzung des Unterkessels brachte auch hin und wieder stärkere Defekte, so passierte es dem Verfasser, dass unter Druck eine Quernietnaht etwa auf ⅓ des ganzen Umfanges riss und ein grosser Teil der braunen Lauge ausfloss. Ein andermal brach das Vierkant des Dampfabblasehahnes ab, man konnte die 10 Atm. Ueberdr. nicht ablassen, der Kocher blieb stundenlang unter Druck stehen. All derlei Vorkommnisse hatten schwerere Unfälle an diesen Kochern glücklicherweise nicht zur Folge. Ursache zur Explosion scheinen demnach grössere Undichtheiten an diesen Kochern mit Holz und Laugeinhalt nicht zu geben.

Diese Kocher mit Feuerheizung brachten zunächst einen durch Kohlenverschwendung und Reparaturen verteuerten, unruhigen Betrieb mit sich, der weiter noch durch ein umständliches zeitraubendes Oeffnen und Schliessen der Kopfdeckel, ferner durch das Ein- und Ausfahren der Siebe erschwert und verteuert wurde. Die Kopfdeckeldichtung war zudem unzuverlässig, solange man sich auf die Metalldichtung allein verliess. Erst nachdem man gelernt hatte, die Hartbleinut des Deckels mit feuchtem Zellstoff zu füllen, war letztere Schwierigkeit überwunden.

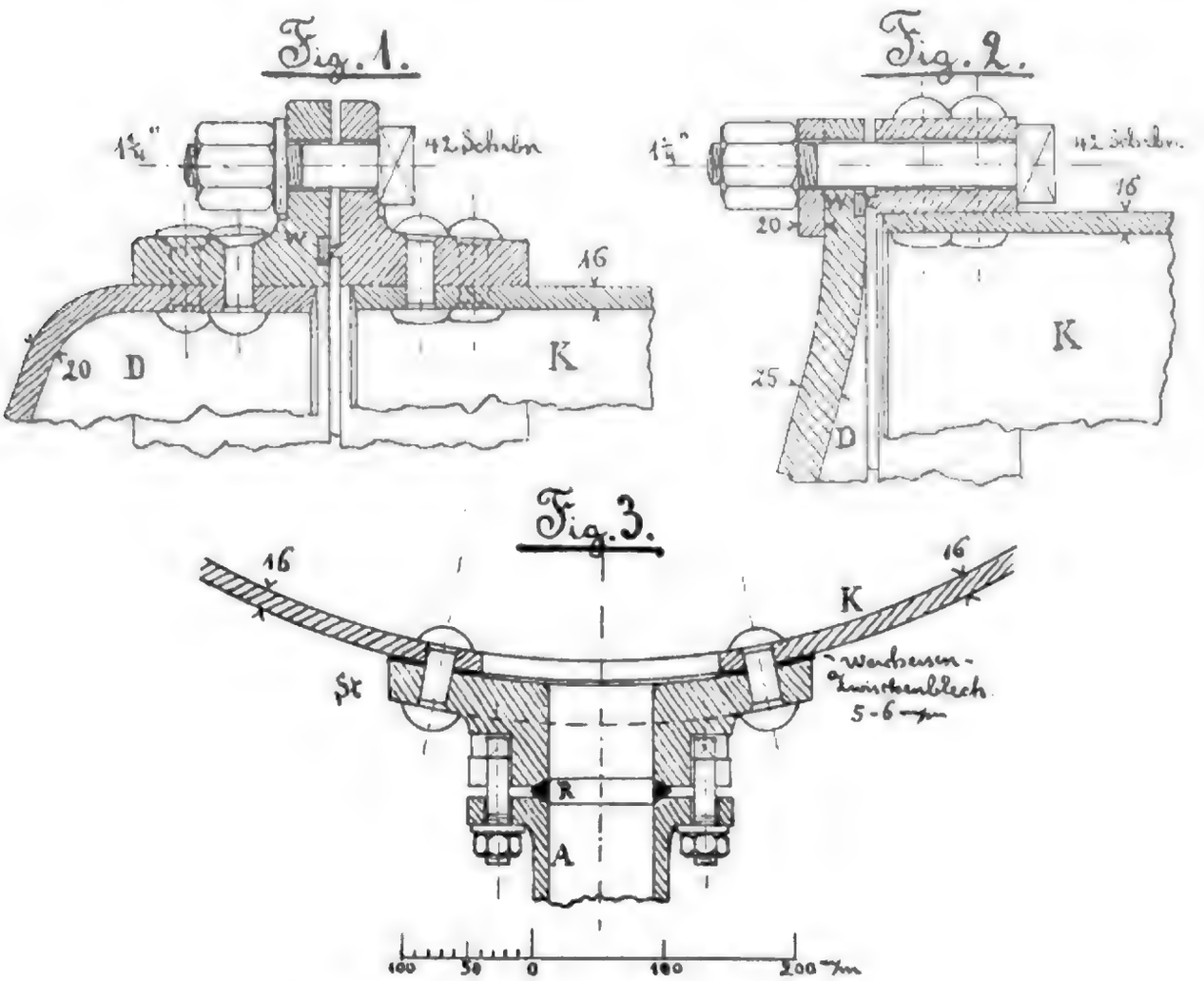
Es blieb aber immer noch die umständliche, teure Füllung der Siebe mit Spänen und Entleeren von Stoff, welche nur mit Hilfe von Transport- und Kippeinrichtungen und Anlage von Ausfahrgeleisen für vorrätige

Digitized by Google

Reservesiebe erleichtert werden konnte.

Was bei einem solchen durch unzweckmässige Einrichtungen gehemmten Betriebe eine energische Leitung zu leisten im stande ist, erfuhr Verfasser selbst. In Altdamm wurden 1875 mit 2 Kochern in 24 Std. bis zu 3 Kochungen, à Kocher also $1^1/_2$ Kochungen fertiggebracht. In Aschaffenburg trieb man die Leistung von 3 Kochern in 24 Stunden auf $10^1/_2$ Kochungen, à Kocher also auf 8,5 Kochungen. Die auf die Kochung durchschnittlich verwendete Zeit schwankte darnach zwischen 16 Stunden im ersten und wenig über 7 Stunden im zweiten Falle.

Bedenkt man, dass ab und an der eine oder andere Kocher durch Undichtwerden Stillstand erfuhr, so dürfte in Aschaffenburg auf die Kochung mit allen Nebenarbeiten etwa nur 6—$6^1/_2$ Stunden Zeit zu rechnen sein.



Taf. 165 Details des Natronholzzellstoffkochers. 1875.

Beschreibung: Fig 1. Alter englischer Kopfverschluss mit 2 starken geschweissten Winkeleisen und 42 St. $1^1/_4$" geschmiedeten, im Schaft ungedreht gelassenen Schrauben aus bestem schwedischen Holzkohleneisen, Kocherblechstärke 16 mm, Bodenstärke 20 mm. Die Dichtungsringnut W des Deckels D 20 mm breit 10 mm tief, ist mit Hartblei ausgegossen; der vorretende Dichtungsring des Kochers K hat 8 mm Höhe, vorne 7 mm, hinten 10 mm Breite.

Fig. 2. Späterer deutscher Kopfverschluss mit massivem Ring am Kocher K und aus einem Stück hergestelltem 25 mm starkem Blechdeckel, verstärkt durch eine 20 mm dicke Ringauflage. Deckel- und Ringauflage sind durch Nietung zu einem Stück verbunden.

Figur 3. K 16 mm dickes Kesselblech des Kochers, St gusseiserner Stutzen mit gewölbtem Flansch, angeschliffener Gusseisen-Ringlinse R und Einhängeschrauben (4 oder 6 Stück, je nach Weite der Oeffnung,) A Armaturstück (Ventil, Hahn oder dgl.) mit Anschliff für die Linse R.

Digitized by Google

Nach diesen Betriebserfahrungen kann man auf 1 Kocher der oben beschriebenen Art im Maximum pro Jahr 800 t tr. ged. Holzzellstoff Fabrikationsleistung rechnen.

Taf. 165 zeigt einige Einzelnheiten des Deckelverschlusses Fig. 1 nach bewährter englischer, Fig. 2 nach bewährter deutscher Ausführung, Figur 3 die solide Verbindung und Abdichtung mit einer Linse aus dichtem Gusseisen unter Anwendung zweier Kugelkalottenflächen.

Der bereits oben S. 366 erwähnte Dreselsche Kochapparat ist ein zylindrischer Kocher mit vertikaler Achse, er ist feststehend montiert.

Der Erhitzungskessel besteht aus einem Bündel gerader Röhren, die in Rohrwänden zweier ausserhalb des Ofens befindlichen Kammern dicht eingerollt sind. Die Röhren liegen unter einem Winkel von etwa 15 bis 20° zur Horizontalen in einem durch Feuer geheizten Ofen. Die höher liegende Rohrwand-Kammer ist mit dem oberen Teile des stehenden Kochers, die tiefer liegende Rohrwandkammer mit dem tiefsten Punkt des Kocherbodens verbunden. Ein falscher Boden trennt das Holz, resp. den Stoff vom unteren mit Lauge gefüllten Teil des Kochers. Die Rohrverbindungen und das ganze Arrangement sind so getroffen, dass beim Heizen des Erhitzungskessels mit schrägstehenden Röhren eine selbsttätige Laugen-Zirkulation unterhalten wird.

Diese Einrichtung und das Verfahren haben sich in der Fabrik des Herrn Dresel in Dalbke sehr bewährt. Seit 1877 sind nach Mitteilung des Erfinders dort drei solcher Zirkulationskocher mit direkt geheizten Laugenerhitzungskesseln im Betriebe, ohne dass grössere Reparaturen nötig waren. Die stehenden Kocher lassen sich sehr bequem und schnell füllen und entleeren, sie sind auch verhältnismässig billig Die Kochung ist in 2½—3 Stunden erledigt. Man kann im Kocher den Stoff auswaschen. Mit 8—9 kg Chlorkalk lassen sich 100 kg Stoff schön weiss bleichen.

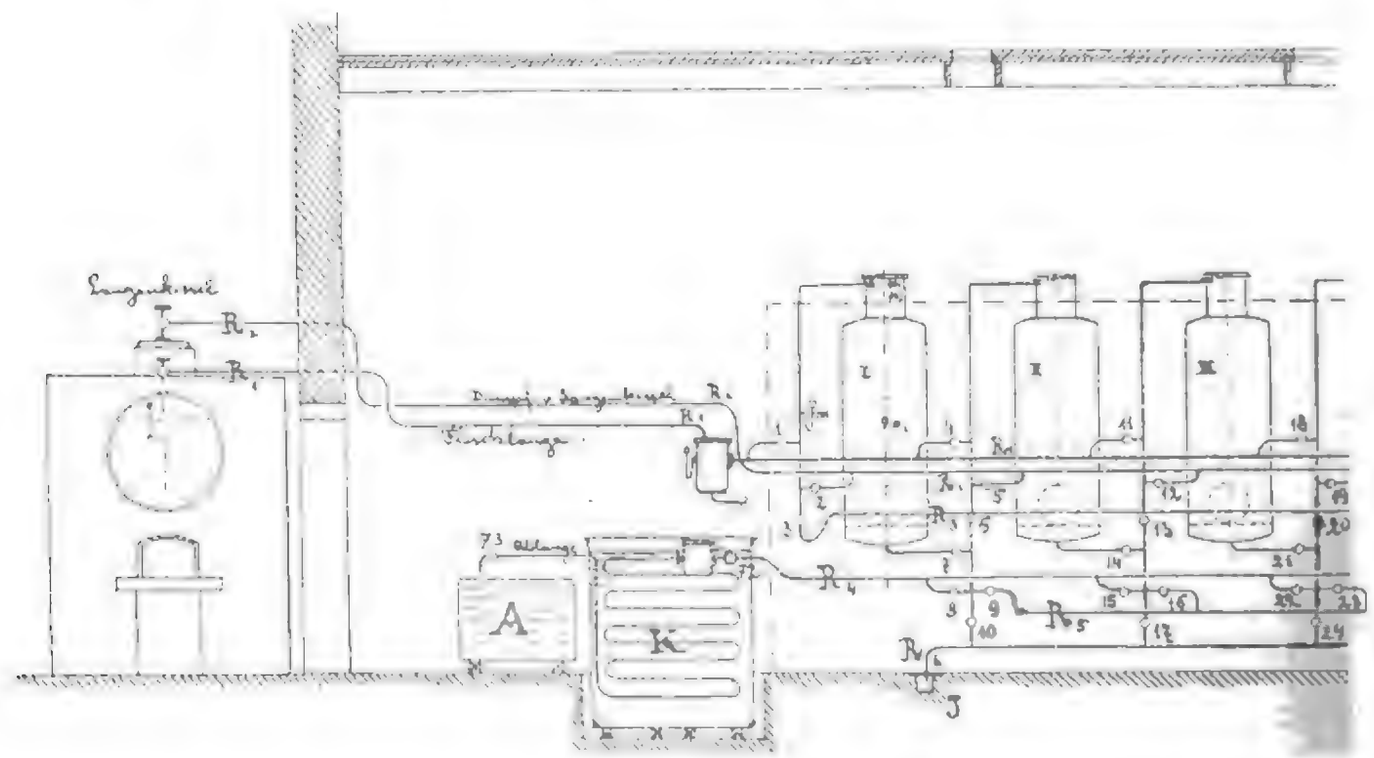


Fig. 166. Ungerers Cellulose.

Der Chemiker Albert Ungerer in Wien schlug 1871 vor, die Aetznatronlauge zur Holzzellstofffabrikation in einem besonderen Dampfkessel zu erhitzen und sich zur Aufschliessung des Holzes eines Diffusionsapparates zu bedienen. Er nahm Patente

Digitized by Google

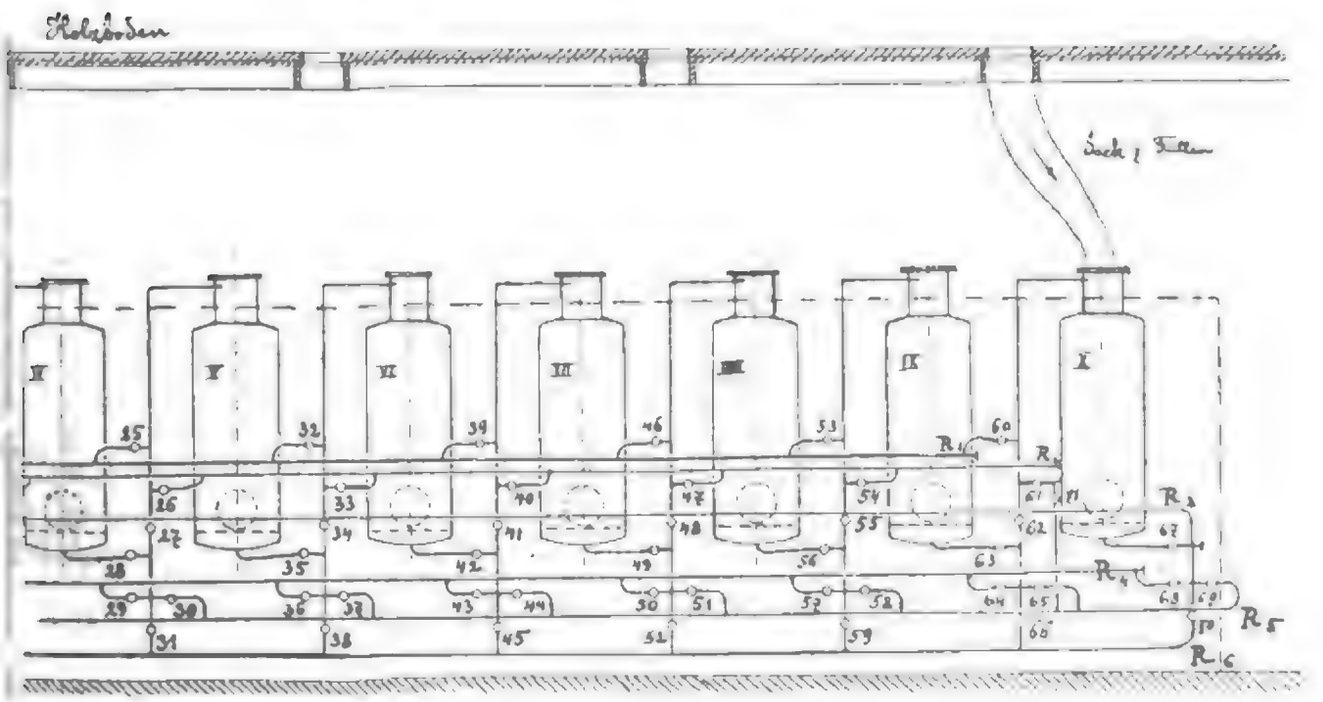
und richtete mehrere Holzzellstofffabriken ein.

1878 hatte Verfasser Gelegenheit, einen solchen Ungerer'schen Apparat bei Herrn Papierfabrikant R. Keferstein in Sinsleben bei Ermsleben a. Harz zu studieren, derselbe ist Fig. 166 schematisch dargestellt.

Links in einem besonderen Raum steht ein Laugenkessel, am besten ein einfacher Zylinderkessel, derselbe wird mit Aetznatronlauge gefüllt und je nach Dampf- und Frischlauge-Verbrauch mit gleicher Lauge nachgespeist. Der Kessel liefert Dampf durch Rohr R_2 und heisse frische Lauge (6—8 Atm. Ueberdr.) durch Rohr R_1.

Die Frischlauge kann durch die Ventile 1, 4, 11, 18, 25, 32, 39, 46, 53 und 60 direkt in die 10 vertikalen Hauptrohre und in den Stutzen der Kochapparate I bis X geleitet werden. Ebenso kann auch dem Frischdampf vom Kessel mittelst der Ventile 2, 5, 12, 19, 26, 33, 40, 47, 54 und 61 derselbe Weg angewiesen werden. Lauge oder Dampf, die in einem der Kocher I bis X gewirkt haben, können unterhalb des falschen Bodens durch die Ventile 7, 14, 21, 28, 35, 42, 49, 56, 63, 67, in das Vertikalrohr des nächsten Kochers gelangen. Hierdurch ist die einfache Verdrängung der Flüssigkeit von I nach II, II nach III etc. durch den ganzen Apparat hindurch ermöglicht, Rohrleitung R_3 (die dritte Längsleitung von oben) ermöglicht diese Verdrängung, auf der die Wirkung des Apparates mit beruht, von X nach I hin. Rohrleitung R_4 erlaubt das Abdrücken der Ablauge aus irgend einem der Kocher durch den Kühler K nach dem Messgefäss A. R_5 ist als Reserverohr für den gleichen Zweck zu betrachten.

R_6 endlich kann zum Ablassen gebrauchten Dampfes in die Rinne J benutzt werden, wenn man nicht vorzieht, denselben mittelst R_4 durch den Kühler K abzuführen.



Kochapparat. Sinsleben 1878.

Arbeiten mit dem Apparat. Apparat I ist fertig mit frischem Holz gefüllt, II ist fertig gekocht, man hat die letzte frische Lauge, die auf II gelassen war, mit Dampf von II nach III übergedrückt (wobei III nach IV, IV nach V etc. etc. verdrängt

Digitized by Google

wurde). II enthält gespannten Dampf, der zum Vorwärmen des Holzes in I benutzt werden soll; zu dem Zwecke öffnet man die Ventile 14, 16, 69, 3, 7 und 10, oder man kann 10 geschlossen lassen und dafür 8, 72 und 73 öffnen, so geht der Dampf in die Kühlschlange und das Kondenswasser in den Messkasten A

Ist der Dampf in II und I, nach den (an jedem Steigrohr angebrachten) Manometern m gleich etwa 2 Atm., so schliesst man (für Kocher I) Ventil 7 und 3; (für II) schliesst man Ventil 14 und öffnet 6 u. 10 oder für letzteres besser 8, 72, 73, lässt also aus II vorn oben den Dampf weg, zum Schluss öffnet man 14 und 17 oder 14, 15, 72 und 73, bis das Manometer am Steigrohr des Kessels II Null zeigt, dann kann das untere Mannloch des Kessels II geöffnet und der Kocher geleert werden. Bei diesem Oeffnen und Leeren kann der Kessel III mit letzter frischer Lauge versehen und von dieser die braunen Laugen von III und IV, von IV nach V etc. und von X nach I verdrängt werden. I erhält die erste braune, bereits stark erschöpfte Lauge. Es sind dafür folgende Ventile offen 11, 21, 20, 28, 27, 35, 34, 42, 41, 49, 48, 56, 55, 63, 62, 67 und 8, I füllt sich dadurch allmählich.

Nunmehr wird von III die letzte reinste Lauge durch Dampf nach IV, die Lauge von IV nach V etc., X nach I verdrängt. I erhält also bereits die zweite Lauge; die erste Lauge ist total erschöpft und wird zu bestimmt abgemessenem Quantum nach A ausgetrieben, es sind folgende Hähne offen 12, 21, 20, 28, 27, 35, 34, 42, 41, 49, 48, 56, 55, 63, 62, 67, 3, 7, 8, 72, 73.

Inzwischen ist Kocher II mit frischem Holz gefüllt. Es wiederholt sich für II das oben für I Gesagte, von III dient der Dampf zum Vorwärmen des Holzes in II; I erhält die dritte Lauge, die zweite Lauge von I wird dabei nach II verdrängt etc.

Der Kocher I empfängt allmählich 4, 5, 6, 7, 8 immer reiner werdende Laugen. Als 9. Lauge erhält Kocher I frische Lauge vom Kessel, dabei erhält IX, der frisch mit Holz versehen und gedämpft war, die braune Lauge von VIII als erste, die Ventilöffnungen sind dabei: 1, 7, 6, 14, 13, 21, 20, 28, 27, 35, 34, 42, 41, 49, 48, 56 und 55. Zeigt IX den Druck des Kessels so sind I—IX sämtlich voll von Lauge bis unter den Deckel. Den Laugenstand kann man durch die an jedem Kocher angebrachten Probierhähne p_1 und p_2 (I) ersehen. Nunmehr wird die letzte Lauge von I mit Dampf nach II übergedrückt, von IX wird die letzte Lauge nach A abgedrückt, Ventilöffnungen: 2, 7, 6, 14, 13, 21, 20, 28, 27, 35, 34, 42, 41, 49, 48, 56, 55, 63, 64, 72 und 73.

Endlich der Dampf von I zu dem inzwischen in X eingetragenen frischen Holze geleitet, Ventilöffnungen 7, 9, 65, 62, (67 und 70 kurz geöffnet, damit die Luft entweichen kann, dann wieder geschlossen, wenn bei J Dampf kommt) gleichen Druck in I und X abwarten, dann Ventile 9, 65 und 62 schliessen.

Dampf aus I durch Oeffnen der Ventile 7, 8, 72 und 73 oder 7, 8 und 10 aus dem Kocher I ablassen, schliesslich denselben öffnen und leeren.

Das Holz ist also nacheinander mit immer reiner und reiner werdenden Laugen behandelt und ist der erhaltene Stoff mit richtiger Laugenstärke und Temperatur, sowie in richtigem Tempo behandelt, ausgezeichnet rein und leicht bleichbar.

Dieses Ungerer'sche, von theoretischem Standpunkte aus ideal zu nennende Diffusionsverfahren ist auf wenige Fabriken beschränkt geblieben und in der einzigen Fabrik, die noch darnach arbeitet, in Stuppach (Oesterreich), wohl sehr vereinfacht; an einigen Stellen hat man von vornherein nur 6 oder wohl auch nur 3 Kocher in Ueberdrucksystem angewendet. Der teure, aufmerksamste Bedienung voraussetzende und viele Reparaturen veranlassende Apparat konnte den einfacheren Kocheinrichtungen nicht dauernd Konkurrenz machen.

Einer der unbestreitbaren Vorteile des Verfahrens ist der, dass die den Kocher

verlassenden braunen Laugen nicht mehr alkalisch, sondern sauer reagieren, also bezüglich Lösekraft der Inkrusten völlig erschöpft sind, aber es ist nicht zu übersehen, dass der Teil der letzten frischen Lauge, welcher am fertig gekochten Stoffe hängt, durch Auslauge-Einrichtungen als dünne, gelb gefärbte Lauge zurückgewonnen und zum Ansetzen frischer Lauge mit benutzt werden muss. Es ist indes anzuerkennen, dass Ungerer mit verhältnismässig wenig Alkaliverlust und mit geringem Druck und Temperatur (8 Atm. ≅ 174° C bei Nadelholz, 6 Atm. ≅ 164° C bei Laubholz) arbeitete. Geringen Alkaliverlust erreichte er aber nur durch gute Wiedergewinnung, der Aufwand an Alkali überhaupt war hoch.

Der Sinslebener Apparat Figur 166 hatte sehr kleine Dimensionen, jeder der 10 Kocher hatte nur 0,8 m Durchm., 1,8 m Füllraumhöhe. Der Spanfüllraum betrug nur etwa 1 cbm. Man rechnete, dass 0,42 fm Holz in Spanform hineingingen und etwa 62 - 63 kg lufttr. Nadelholz-Cellulose gewonnen wurden. Es wurde mit 805 l 11° Bé Aetznatronlauge 1 Kochung fertig. Nach Tabelle IV, S. 87 dieses Abschnittes, entspricht das 0,805 . 100,7 = 81,06 kg Na_2CO_3-Aufwendung oder 95,4 (85%) Na_2CO_3-Aufwendung, d. h. auf 100 kg Stoff brauchte Ungerer 150 kg Handelssoda. Sodaverlust war etwa 20% = 30 kg Handelssoda pro 100 kg lufttr. Stoff. Uebrigens sollen diese Verhältnisse nicht für eine grosse Anlage als zutreffend geschildert sein, in letzteren ist noch geringerer Sodaverlust konstatiert.

Kocher, mit direktem Dampf geheizt, wurden wie für Lumpen so auch zum Herstellen gelben Strohstoffes schon lange angewendet. Die bewährten Zylinder- und Kugelkocher für Kochen von Stroh waren bereits in diesem Abschnitt S. 54 - 58 beschrieben und durch Fig. 5 bis 9 zur Anschauung gebracht.

Dieselben Kocher sind auch für Strohkochen vielfach, für Holzkochen vereinzelt*) angewendet, wo es sich um Herstellung von weissem Zellstoff handelt. Statt Kalkmilch (beim Kochen gelben Strohstoffes) tritt dann hier Aetznatronlauge ein. Da sich die Kochlauge durch den sich kondensierenden Heizdampf je länger je mehr verdünnt, so muss sie natürlich von solcher Stärke sein, dass sie den letzten Teil der Inkrusten auch bei erfolgender Verdünnung noch gründlich zu lösen vermag.

Da das Stroh in grossen, langsam drehenden Kugel- und in achsialdrehenden, zylindrischen Kochern sich gern zu Nestern zusammenknäult, die nicht genügend durchkochen, so haben Julius Römer-Steyrermühl, Lahouse u. a. Kocher eingeführt, die um Zapfen drehen, deren Mittellinie die Längsachse des zylindrischen Kochers rechtwinklig schneidet. Da das Kochgut bei einer Drehung zweimal von einem Boden zum anderen stürzt, hat man diese Kocher Sturzkocher genannt.

Man hat nach den Verfahren Römer und Lahouse das Fig. 167 dargestellte Arrangement getroffen.

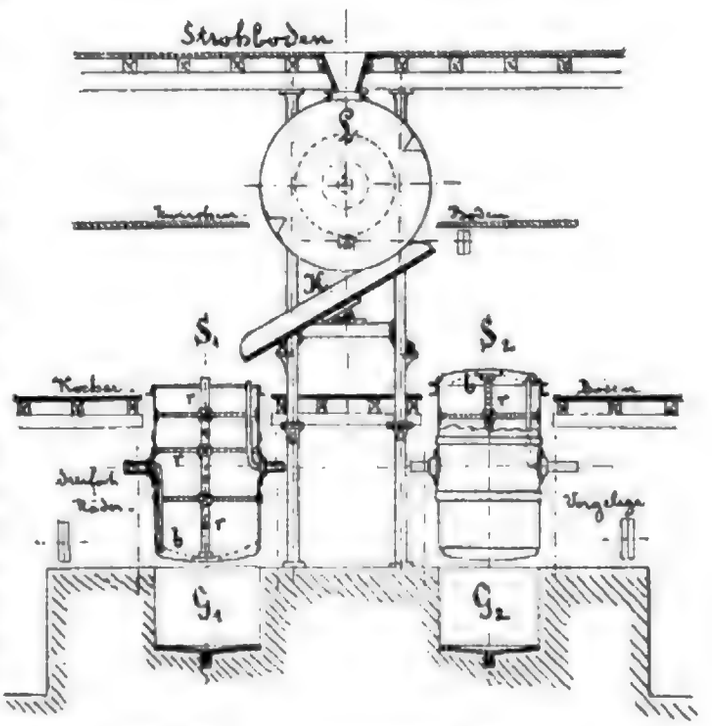
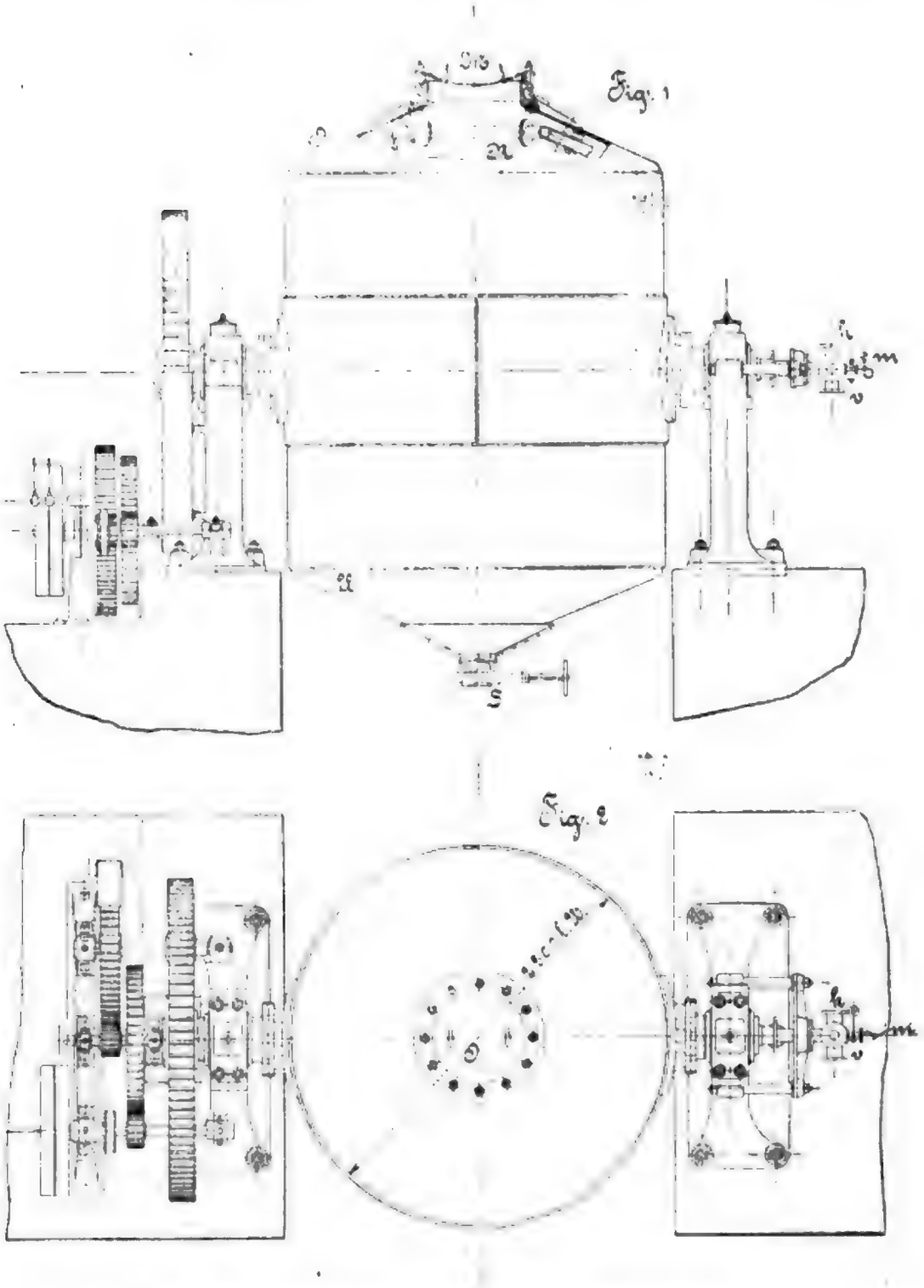


Fig. 167. Strohstoffkocherei. 1872.

1000 kg Strohhäcksel kommen mit einer starken, 130 kg (70/72°) Na OH enthaltenden Aetznatronlauge in einen kugel-

*) Lönnerberg in Schweden wandte zum Aufschliessen von Holz mit Aetznatronlauge Kugelkocher an.



Taf. 168. Neuer Sturzkocher. Germania, Chemnitz. 1903.

förmigen Apparat oder Lauger L, von etwa 2,8 m Durchm., wo während mehrerer Stunden Drehung eine gründliche Durchmischung und Durchtränkung des Strohes bewirkt wird.

Durch die Kipprinne K gelangt das gelaugte Stroh in einen der Sturzkocher S_1 u. S_2, die mittels durchlochter Böden b und einem System durchlochter Gasröhren r zur Verteilung und Durchdringung des Kochgutes mit Kochdampf und Waschwasser besonders geeignet sind. Die Sturzkocher haben 1,56 m Durchm., 3 m Länge. Während der Lauger etwa 11 cbm Inhalt hat, ist der Füllraum der Sturzkocher je nur etwa 5,7 cbm, aber das Stroh ist auch nach

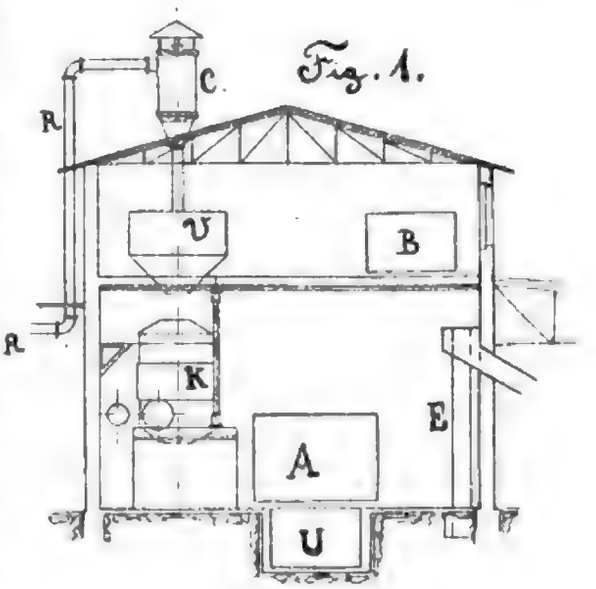
Digitized by Google

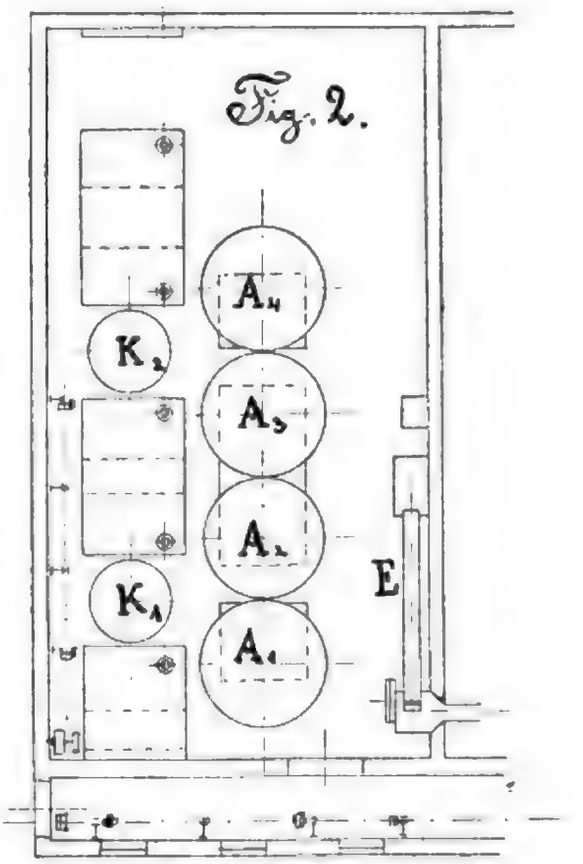
der Laugendurchtränkung auf weniger als das halbe Volumen zusammengegangen. Römer kochte nun mit 4½ Atm. Ueberdr. 4—5 Stunden bei fortwährender Drehung der Sturzkocher und wusch mit auf 30 bis 35° vorgewärmtem Wasser den Stoff dreimal aus, wonach das Waschwasser klar abfloss. Der Strohstoff wird nach Abnehmen des Deckels in die Abtropfgrube unter dem Kocher entleert. Römer gewann 50% Strohstoff, der mit 15—8 kg Chlorkalk auf 100 kg Stroh die gewünschte hohe oder geringere Weisse erhielt.

Ein Sturzkocher neuer Bauweise für Kochen von Stroh ist Tafel 168, Fig. 1 im Aufriss, Fig. 2 im Grundriss dargestellt. Solche Kocher hat die Maschinenfabrik Germania (vorm. J. S. Schwalbe & Sohn), Chemnitz in einer Reihe von Ausführungen gebaut.

Der Kocher hat 2,8 m Durchm., ist 3 m ohne Kegelansätze, 4,15 m mit Kegelaufsätzen lang, hat also einen Füllraum von etwa 22 cbm. und fasst bei Laugen und Nachfüllen etwa 3000—3500 kg Strohhäcksel. An der einen Kegelspitze O befindet sich ein Mannloch M 700 mm l Durchmesser mit einem nach innen gewölbten Blechdeckel mit 12 Stück 1¼" Klappschrauben verschlossen. An der anderen Kegelspitze U befindet sich ein Stoffschieber S 150 mm l Durchmesser, der das Entleeren des Inhaltes unter Druck nach den Auswaschgefässen ermöglicht. Auf der linken Seite des Kochers befindet sich ein dreifaches Rädervorgelege mit Riemenantrieb, rechts befindet sich ein hohler Zapfen, die Stopfbüchse mit dem Kreuzstutzen k für die Ein- und Ausgangsventile für Frischdampf, Abdampf, frische Lauge und Wasser. An diesem Kreuzstutzen befinden sich noch ein Sicherheitsventil v und ein Manometer m zur Erkennung des Druckes im Kocher. Die Heizung geschieht mittels eines Ringrohres R, welches konzentrisch um das Mannloch angeordnet ist.

Es hat sich im Betriebe herausgestellt, dass auch in diesen kurzen Kochern eine





Taf. 169. Moderne Strohstoff-Kocherei.

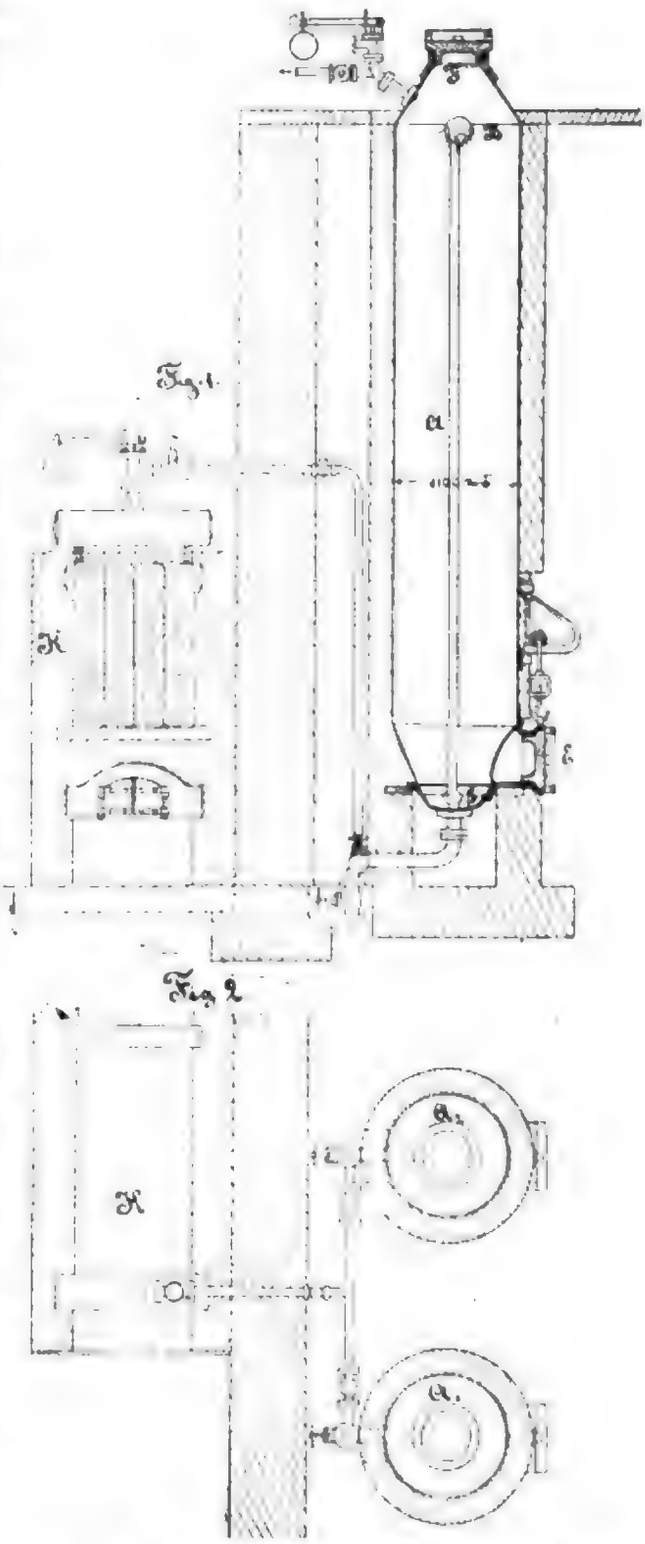
Einrichtung zum Wenden des Häcksels nicht entbehrt werden kann. Dieselbe besteht beispielsweise aus einer schmalen Blechwand, die diametral an den Kocherwänden angenietet ist und so gleichzeitig den Kocher versteifen hilft. Dieser neue Kocher zeigt eine sehr vereinfachte Bauweise und gewährt ein bequemes, schnelles Arbeiten,

Digitized by Google

so besorgt der Kochdampf das Entleeren des Kochers und den Transport in die Auslaugegefässe. Das tadellose Durchkochen des Strohes unter Anwendung von Wendeeinrichtungen für das Kochgut beweist auch, dass ein Durchsetzen desselben mit gelochten Röhren wie beim Sturzkocher Fig. 167 entbehrlich ist.

Taf. 169, S. 375 gibt Fig. 1 einen Querschnitt, Fig. 2 einen Grundriss einer modernen Strohstoff-Kocherei wieder. Mittels eines Ventilators wird das Strohhäcksel durch das Rohr R in eine Zyklone C (vergl. diesen Abschnitt S 148 und S 151; Fig. 30, 31, 35) geblasen, geht durch eine (nicht mitgezeichnete) Reinigungsmaschine und fällt in einen geräumigen Vorratskasten V, aus welchem dass schnelle Füllen und Einstampfen des Häckels in einen der Sturzkocher K_1 und K_2 möglich ist. Nach Fertigkochen wird an dem nach unten gestellten Schieber S des wie Taf. 168 konstruierten Kochers ein Abstossrohr, welches mit seinem Ende von Innen gegen den Deckel eines der Auslaug kästen A_1, A_2, A_3, A_4 gerichtet ist angeschlossen und durch Oeffnen des Schiebers bei 2 bis $2^1/_2$ Atm. Druck der Inhalt des Kochers in den betreffenden Kasten entleert; gleichzeitig wird vorgewärmte dünne Ablauge durch ein ringförmiges Brauserohr in den betreffenden Auslauger A vom hochstehenden Bassin B eingeführt, wobei der freiwerdende Dampf zum Teil kondensiert. Der übrigbleibende Dampf entweicht durch ein weites Rohr zum Dach hinaus, oder in einen Kondensator. In den Kasten A kann nach früher beschriebener Art die systematische Auswaschung durch dünner und dünner werdende Ablauge und schliesslich mit Wasser geschehen. Das Bassin U nimmt die dünnsten Ablaugen auf und eine Pumpe führt sie zum Bassin B zurück. E ist ein Elevator, der den aus einer Seitentür der Kasten A entleerten Stoff in die Abteilung zur Zerfaserung und Reinigung schafft.

Sinclair und John Mc. Nicol in Glasgow gingen bei feststehenden, direkt mit



Taf. 170. Holzzellstoff Kocherei. Patent Sinclair. Um 1873.

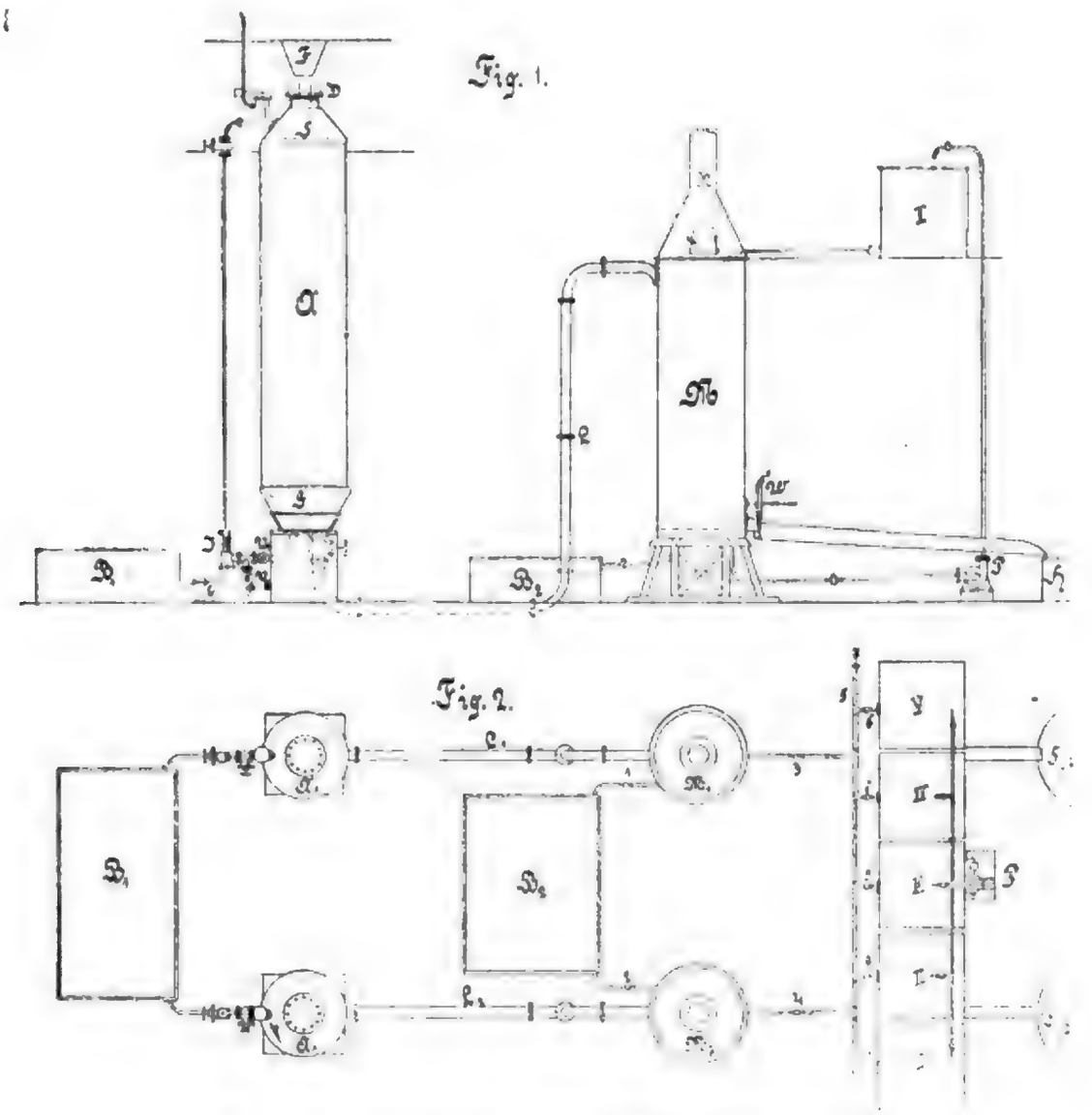
Feuer geheizten Kochern um 1870 auf Dampfheizung derselben über. Zunächst kochten sie so Stroh und Esparto, später auch Holz.

Taf. 170 zeigt Fig. 1 einen Vertikalschnitt, Fig. 2 einen Grundriss durch eine John Mc. Nicol'sche Holzzellstoffkocherei

nach Patent Sinclair zu Anfang der 70er Jahre. Nicol hatte bereits ein Zirkulationsrohr im Kocher mit einem Saugkopf Fig. 1 S und Brausekopf B. Bei den neuen amerikanischen Kochern soll näher darauf zurückgekommen werden. Nicol wendete für Nadelholz 11 Atm. Ü. Dampf an. Der Dampf wurde im Röhrenkessel K nebenskizzierter Art erzeugt, und zwar verwendete man statt Speisewasser verdünnte Lauge, die dabei in vorteilhafter Weise konzentriert wurde.

Die dargestellten Kocher hatten 5,7 cbm Füllraum, fassten also etwa 2 fm Holz als Hackspäne, und es waren somit etwa 300 kg Zellstoff pro Kocher zu erwarten. Der Röhrenkessel hatte etwa 17 qm Heizfläche und 1,16 qm Rostfläche, liess somit einen sehr forcierten Betrieb zu. Sobald die Ablauge im Kessel eine gewisse Konzentration erreicht hatte, wurde dieselbe in das Ofen-Vorratsbassin abgestossen, und dünne Ablauge wurde eingespeist.

Verschiedene Neuerungen zeigt die Holzzellstoff-Kocherei Taf. 171, Fig. 1 im Aufriss, Fig. 2 im Grundriss, welche um 1884 sich in Skandinavien mehrfach bewährt hatte.



Tafel 171. Skandinavische Holzzellstoff-Kocherei um 1884.

Die aufrecht stehenden Kocher A werden von oben durch den Fülltrichter F mit Hackspänen gefüllt. Der Injektor I Fig. 1 wird durch direkten Dampf mittels Rohr E in Betrieb gesetzt, das Ventil V_1 ist geschlossen, V_2 geöffnet. Der Injektor

Digitized by Google

saugt aus dem Frischlauge-Vorratsbassin B_1 solange Lauge, bis A genügend hoch mit Lauge aufgefüllt ist, darauf wird der Deckel D fest verdichtet und verschraubt, V_2 geschlossen, V_1 geöffnet und mit dem Injektor I die Lauge in stetiger Bewegung durch die Holzspäne erhalten. Nach Fertigkochen und Ablassen des Hochdruckes wird das Ventil bei G geöffnet und der Inhalt bei mässigem Druck durch das Rohr L in das Auslaugegefäss M geblasen, was bei Anordnung des Trichtersiebes G anstandslos von statten geht.

In dem Auslaugegefäss wird dann der Stoff mit 5 dünner und dünner werdenden Laugen und mit Wasser gewaschen, schliesslich mit Wasser verdünnt und mittels des Schiebers W und geneigter Holzrinne in einen Waschholländer H abgelassen. Bassin B_2 nimmt die starke braune Lauge auf, welche nach der Wiedergewinnungs-Anlage je nach Bedarf gepumpt wird. Die Zentrifugalpumpe P besorgt das Aufpumpen der schwachen Ablaugen von den Auslaugegefässen M nach den oben stehenden Kästen I bis V. Die Bedeutung und Funktion der Hähne 1—10 und der Rohrleitungen ist nach früheren Erklärungen der Auslaugereien S 185/190 in diesem Abschnitt leicht verständlich. Hahn 5 ist nur geöffnet, wenn Wasser in M gebraucht wird.

Interesse bietet an dieser Stelle der 1885 von J. W. Wyatt beschriebene **Speikessel** zum Kochen von Espartogras nach Roeckner's Patent. In diesem Tafel 172 dargestellten Apparat wird direkter Dampf von unten durch eine Dampfeinlasskammer E eingeführt und die Kochlauge durch eine Injektor-Einrichtung bei D, eine weite äussere Rohrverbindung R und inneres durchlöchertes Ringrohr S in dauernder Zirkulation erhalten. Man füllt den Kocher 0,9—1,2 m hoch mit Wasser, fügt 14—18 kg (70/72°) Aetznatron pro 100 kg Gras hinzu und füllt das Gras ein. Nachdem die Lauge zum Kochen erhitzt ist, verschliesst man den Kocher, bringt in 3—4 Stunden den Druck auf $2^1/_2$—$2^7/_8$ Atm. Ü. und erhält denselben bei Zirkulation der Lauge $1^1/_2$—2 Stunden. Die Ablauge wird darauf abgestossen, Wasser eingelassen, dieses bis 0,9—1, 1 Atm. Ü. erhitzt und schliesslich 2—3 mal kalt gewaschen.

Fig. 1.

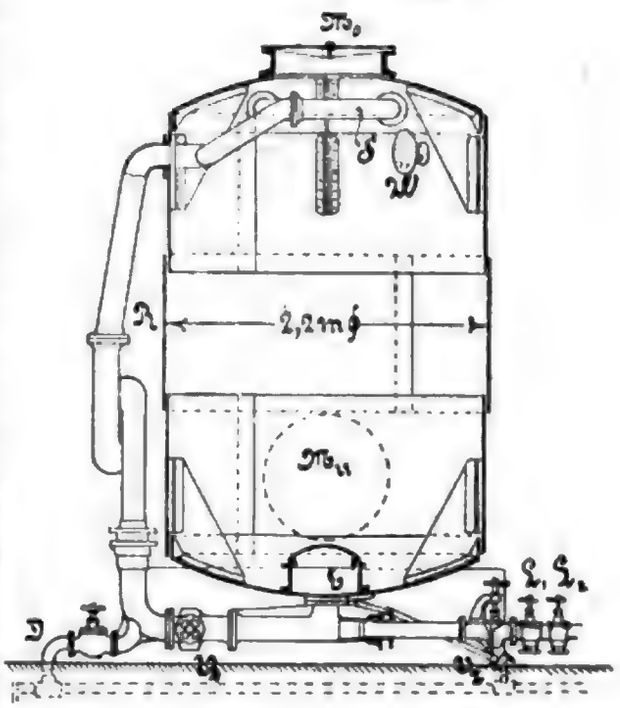
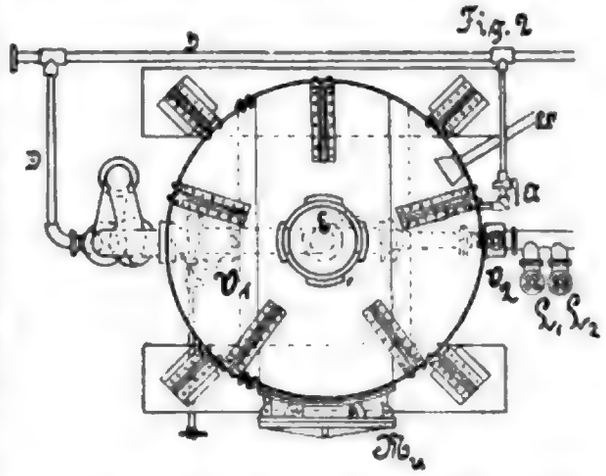


Fig. 2



Taf. 172. Speikessel, Roeckner Patent. 1885.

In Amerika hat man die vorbeschriebene und Taf. 171 dargestellte skandinavische Holzzellstoff-Kocherei in der Hauptsache akzeptiert und noch etwas weiter vervollkommnet.

Fig. 173 gibt über die bei Neuanlagen jetzt überall ausgeführten Koch-Apparate näheren Aufschluss.

Der Kochapparat A von 2,74 m l. Durchm. im Mittel 12,8 m Höhe ist ganz aus einem,

Digitized by Google

Stück geschweisst. Das oben aufgeschweisste etwa 500 mm weite Mannloch M ist die einzige Einsteigöffnung; die Flanschen E für den Entleerungsschieber, F_1 für den Heizdampfeintritt und F_2 für das Sicherheitsventil, Manometer und Dampfablass sind ebenfalls angeschweisst. Der aus entsprechendem Façoneisengerippe und gelochten Blechen eingebaute Siebkegel K ist am Flansch E durch Schrauben befestigt und sonst nur lose (ohne an den Kocherwänden angenietet zu sein) aus Stücken, die untereinander verbunden sind, eingebaut. Das Rohr R_1 von etwa 50 mm l.Durchm. empfängt bei F_1 Frischdampf und leitet denselben mit Lauge aus dem Raum zwischen dem Mantel A und dem Siebkegel K durch einen Injektor J in das 65 mm l.Durchm. weite Steigrohr R_2. Die durch den Heizdampf erhitzte und getriebene Lauge tritt oben durch einen Brausekopf B aus, ein etwa 40 mm l.Durchm. weites Rohr R_3, an beiden Seiten offen, gleicht den Druck im oberen Teil und unteren Laugenraum des Kochers aus. Es wird durch diese Einrichtung eine lebhafte Zirkulation der Lauge durch das Holz hindurch unterhalten. Nach Fertigkochen wird durch Oeffnen des Schiebers E bei 2—3 Atm. Ueberdruck der ganze Inhalt des Kochers in wenigen Minuten in die Wascherei abgedrückt. Der Kocher hat bei oben angegebenen Dimensionen etwa 71,5 cbm Füllraum und fasst die Hackspäne von etwa 29 fm Holz. Man gewinnt unter Anwendung einer etwa 10° Bé Aetznatronlauge und 8½ Atm. Druck nach 8stündigem Kochen mit jeder Kochung 4200—4500 kg tr. ged. Zellstoff.

Die Einrichtungen zur weiteren Behandlung des Zellstoffes sind aus Taf. 174 auf Seite 380 Figur 1 Aufrissschnitt, Fig. 2 Grundriss zu ersehen.

Man erkennt, dass mit dieser Einrichtung sehr schnell, ohne viel Arbeits- und Lohnaufwendung grosse Quantitäten Stoff fertiggestellt werden können.

Aus dem grossen hochgelegenen, immer gefüllt gehaltenen Holzraum H geht die Füllung mit Spänen in kurzer Zeit vor

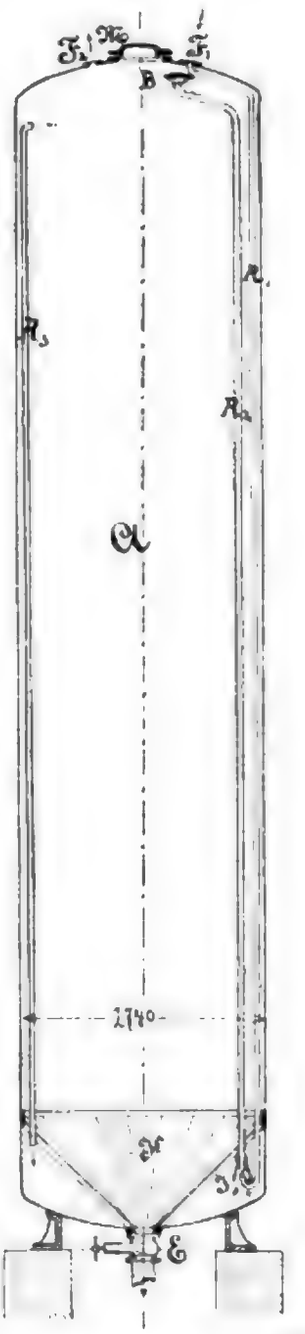
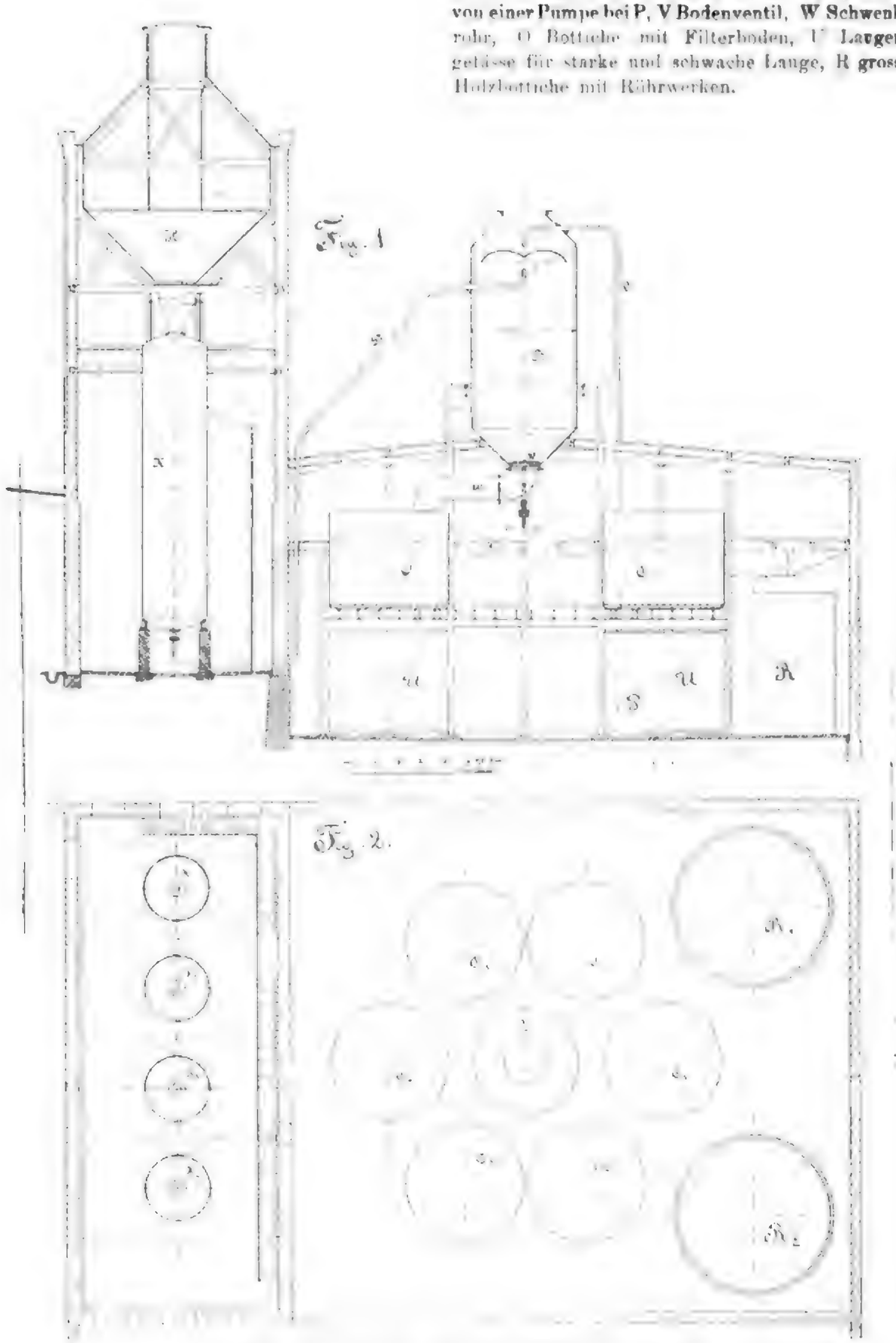


Fig. 173. Natronzellstoffkocher. Amerika. 1900.

sich. Man legt gelochte eiserne Siebbleche im Kocher auf das Holz, lässt die Kochlauge ein, dichtet und verschraubt das Mannloch, stellt unter Oeffnung des Ablassventils oder des Sicherheitsventiles Dampf an, schliesst, wenn Dampf kommt, die obere Oeffnung, kocht bei 8½ Atm. Ueberdr. 8 Stunden und lässt den Dampf auf 2½ bis 3 Atm. ab, darauf wird der Schieber unten (siehe obige Fig. 173) geöffnet und der ganze Inhalt durch das 200 mm weite Rohr nach dem Abblase-Bottich B gegen den

Digitized by Google

Beschreibung: H Vorratsraum für gehackte Holzspäne, K die Kocher, St. Ausblaserohr T Teller im Ausblasebottich B, L Pumpenrohr von einer Pumpe bei P, V Bodenventil, W Schwenkrohr, O Bottiche mit Filterboden, U Laugengefässe für starke und schwache Lauge, R grosse Holzbottiche mit Rührwerken.



Taf. 174. Amerikanische Natronzellstoff Kocherei 1900.

Digitized by Google

Teller T abgestossen, hier wird der freiwerdende Dampf zum grössten Teil durch die mittelst Pumpe P und Rohrleitung L aufgepumpte schwarze kalte Lauge kondensiert und seine Wärme nutzbar gemacht, der verbleibende Dampfrest entweicht ins Freie. Die zum Kühlen benutzte schwarze Lauge hat etwa 8° Bé. Der Ausblasebottich wird nun durch Heben des Ventils V mittels des Schwenkrohres W in einen der Bottiche O entleert. Die Lauge wird unterhalb des Filterbodens von O nach U abgeführt. Darauf wird der Stoff in O mit einer 2° Bé Lauge gewaschen, diese ebenfalls abgelassen, und der Stoff mit heissem Wasser, welches durch Spritzrohre eintritt, gewaschen, endlich nochmals mit reinem Wasser verdünnt und in einen der Bottiche R mit Rührwerk abgelassen.

Rechnet man die Kochperiode 9 Stunden, so ist man in der Lage, mit 1 Kochapparat 2⅔ Kochungen fertig zu bringen und bis 12 t Stoff in 24 Stunden zu erzeugen. Mit 4 Kochern ist also eine Tagesproduktion von etwa 48 t Natronzellstoff erreichbar, was nach den Resultaten früherer Betriebe dieser Art sehr bedeutend zu nennen ist. Die Produktion eines Kochers dieser Grösse wird übrigens von den Amerikanern auch auf 13 t angegeben.

Sulfitkocher. Kocher mit Heizrohrsystemen, Heizmänteln etc. waren schon vor der Erfindung des Sulfitverfahrens in der chemischen Technik allgemein bekannt, daher führte sie Tilghman in seinen Patentschriften 1866/67 nur nebenher, als den mit chemischen Einrichtungen beschäftigten Ingenieuren geläufig an. Auch die Auskleidung von eisernen Gefässen, in denen mit sauren Flüssigkeiten gearbeitet wurde, mit Blei, säurefesten Steinen und Zement ist vor 1873 bekannt gewesen. Nach Lunge*) wurde bis zum Jahre 1873 in einer Schwefelsäurefabrik bei New-Castle eine eiserne Kochtrommel für Säure verwendet, welche innen mit Blei und säurefesten Steinen ausgefüttert war.

*) Handbuch der Sodaindustrie, I. Aufl. S. 892.

Das Dämpfen von Holz und das nachherige Belaugen desselben in Kochapparaten war dem Amerikaner J. R. Haskell am 19. März 1867 (Amerik. Patent Nr. 63044) patentiert.

Diese Tatsachen müssen vorausgeschickt werden, um zu erkennen, dass derlei Einrichtungen auf das Sulfitverfahren nur übertragen, nicht aber neu erfunden zu werden brauchten.

Sulfitkocher. Tilghman*) kochte in mit Blei und Hartblei verkleideten schmiedeeisernen Drehkochern 15,2 m lang 0,912 m Durchmesser. Er heizte mit einer im Kocher liegenden Bleispirale bis 4¼ Atm. Druck. Holz und Lösung folgten dem Gegenstromprinzip. Er wollte Sulfitzellstoff durch kontinuierlich wirkende Holzfüllung und Stoffentleerung mit Hilfe automatisch wirkender Nebenapparate gewinnen**), was nicht gut ging. Nach Einsicht, dass die Durchführung der kontinuierlichen Stoffgewinnung wirtschaftlich nicht möglich sei, wollte man mit einem einfachen bleiverkleideten Kugelkocher arbeiten.

C. D. Ekman war der erste, der vom Oktober 1874 in mit Blei ausgekleideten Kochern regelmässig Sulfitstoff nach Tilghman'schem Grundprinzip herstellte und diesen neuen Stoff in die Papierfabrikation einführte.

Er hatte 8 kleine Kocher mit Dampfmantel, nach Sturzkocherart in Zapfen gelagert. Der Kocher war aber nur zum Drehen um 180° für bequeme Entleerung eingerichtet.

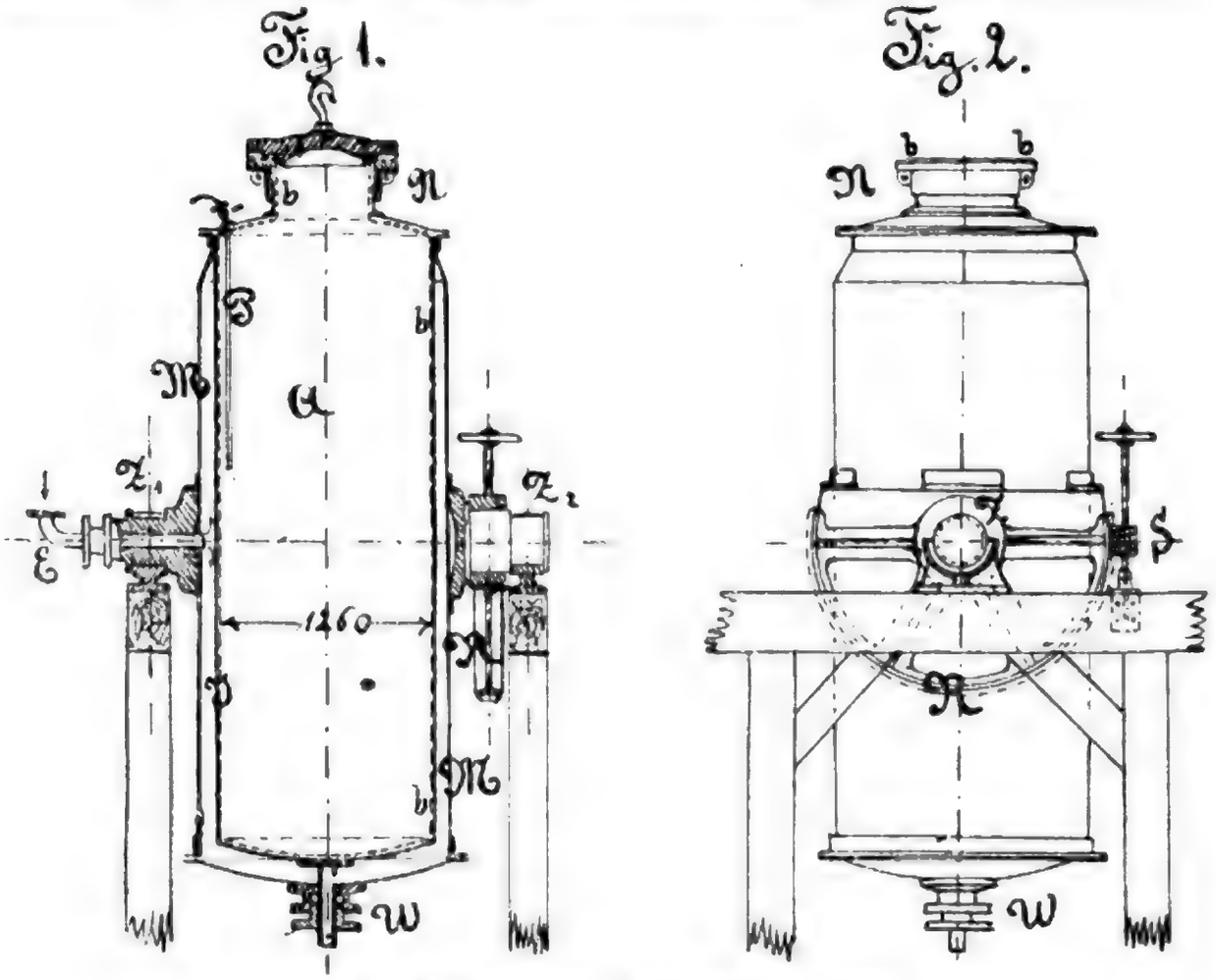
Taf. 175 S. 382 zeigt eine Prinzipskizze der Kocherkonstruktion Fig. 1 im Schnitt, Fig. 2 in Seitenansicht, wie ich sie nach einer mir aus Schweden zugegangenen Zeichnung kopiert habe.

Bei 1,26 m l. Durchm. und 3,65 m Füllhöhe verfügte Ekmann über etwa 4,5 cbm Füllraum, er brachte die Hackspäne von etwa 1,8 fm Nadelholz hinein und hatte, wie S. 16 auch angegeben ist, à Kochung etwa 360 kg Stoffausbeute. 1500 t Jahres-

*) Man vergl. S. 13 dieses Abschnittes.

**) C. Hofmann, Handbuch der Papierfabrikation II. Auflage, S. 1419.

Digitized by Google

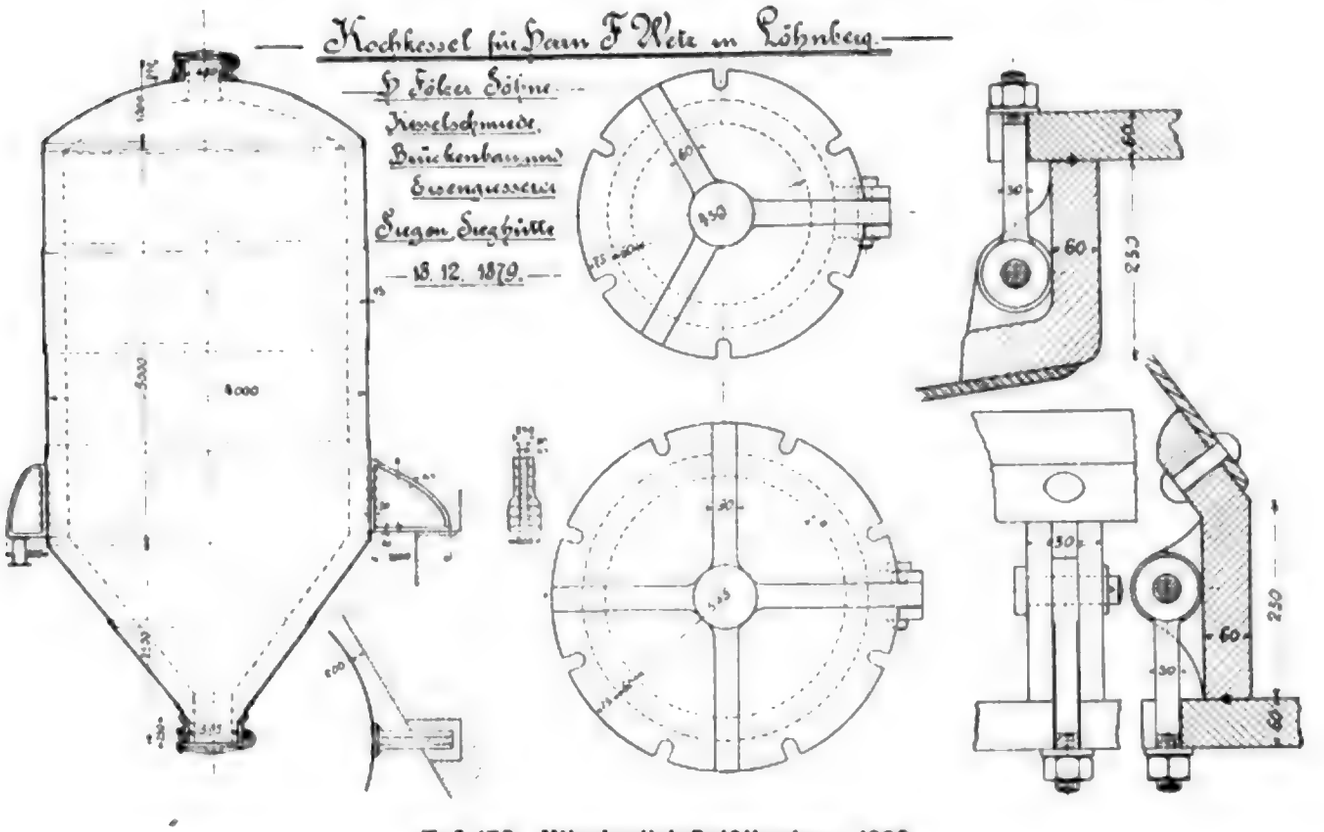


Taf. 175. Ekman'scher Sulfitstoffkocher. 1874.

Beschreibung. J der innere Mantel des mit Bleilage b ausgelöteten Kochers A. N der Füll- und Entleerungsstutzen 56 cm l. Durchm., mit durch Klappschrauben, Ringnut und Bleirand b (Fig. 2) zu verdichtendem Deckel. M äusserer Mantel, derselbe ist von einem starken Gussring, an dem die Zapfen Z_1 und Z_2 angegossen sind, umgeben. Bei E tritt der Heizdampf zwischen M und J, das Kondensationswasser tritt durch das an J festgenietete, durch eine Stopfbüchseinrichtung W geführte Rohr aus. Dieses Rohr sichert dem inneren Kocher A seine richtige Lage zu M. Durch ein Schraubenradsegment R und Schnecke S ist eine Drehung des Kochers um 180° zwecks Entleerung ermöglicht. P ist ein Bleirohr zur Probeentnahme der Kochflüssigkeit etc., und auf dem Mannlochdeckel findet sich ein Hähnchen für das Manometerrohr.

produktion, die Ekman nach Buchauszügen in den 80er Jahren erreichte, gibt rund 4200 Kochungen pro Jahr. Rechnen wir 300 Arbeitstage, so wurden täglich 14 Kochungen durchschnittlich gemacht, d. h. bei 8 Kochapparaten, die unumgänglichen Stillstände berücksichtigt, kann die Kochung nicht mehr wie 12 Stunden beansprucht haben (7 Kocher à 2 Kochungen). Es ist zu bemerken, dass diese Ekman'schen Kocher zum Teil noch 1896 im Betriebe waren, also 22 Jahre ihren Dienst getan haben.

Prof. Dr. A. Mitscherlich hatte in seiner Versuchsfabrik zu Hann. Münden zunächst einen liegenden Kocher von 5 cbm und einen stehenden von 8 cbm Füllraum, später (Anfang der 80er Jahre) kam noch ein weiterer Kocher von 40 cbm Füllraum hinzu. Zum Schutze des Eisens dienten Bleiplatten oder Bleifolien, erstere wurden aneinander gelötet, letztere mit einem Anstrich von Teer und Pech an das Blech angeklebt. Dieser Bleibelag wurde durch eine Ausmauerung aus säurefesten Steinen und Zement festgehalten und so dem eisernen Mantel ein solider doppelter Schutz gewährt.



Taf. 176. Mitscherlich-Sulfitkocher. 1880.

Verfasser verdankt der Direktion der Zellulose- und Holzstoff-Fabrik A. Bierbrauer*), Löhnbergerhütte, Kenntnis einer im Dez. 1879 gefertigten Zeichnung der 1880 von der Firma H. Fölzer Söhne in Siegen gelieferten stehenden Mitscherlich-Kocher. Diese alte Zeichnung ist Taf. 176 wiedergegeben, sie gibt links ein Gesamtbild des Kochers im Schnitt mit eingeschriebenen Haupt-Dimensionen und Fundierung. Die Ausmauerung ist durch gestrichelte Linien angedeutet. Die Bilder rechts erklären Details der Verschlüsse. Bei Annahme einer etwa 18 cm starken Ausmauerung verbleibt ein Innen- oder Füllraum von etwa 60 cbm, der eine Stoffmenge pro Kochung von 5000 kg ergibt. Die Mantelplatten haben nur 15 mm Dicke.

Auf gestellte Fragen antwortet die Direktion: »Die von der Firma H Fölzer Söhne in Siegen gelieferten Kocher tuen bis heute (13. Februar 1903) noch ihren Dienst. Die Ausmauerung wurde vor ca. 10 Jahren erneuert, gleichzeitig wurden das obere Mannloch und die Kocherdeckel ersetzt. Ursprünglich waren die Kocher mit einer 1/8 mm dicken Bleifolie ausgekleidet und mit einer 8 cm dicken Schicht säurefester Steine ausgemauert, nach Verlauf von einigen Jahren wurde die Bleifolie durch 3 mm starkes Bleiblech ersetzt und die Ausmauerung doppelt so stark in zwei Schichten hergestellt.

Das Heizrohrsystem befand sich zu 2/3 im unteren Konus, zu 1/3 im zylindrischen Teil des Kochers.

4 Meter Durchmesser zu konstruieren, war von den Lieferanten des Kochers vorgeschlagen.«

Der zweite Zessionar Mitscherlichs, der Chemiker O. Vogel, welcher 1878/80 den Betrieb der Fabrik in Hann. Münden geleitet hatte, ging, wie schon in dem Abschnitt »Geschichte« S. 45 gesagt war, in der Wahl der Grösse der Kocher noch weiter und liess 1880 von Socin & Wick, Basel, seinen ersten liegenden Kocher von 80 cbm Füllraum bauen und bestellte drei Monate später seinen zweiten liegenden Kocher bei derselben Firma.

*) 1879 war F. Wetz Besitzer dieser Anlage, er war der erste Zessionar Mitscherlichs.

Digitized by Google

Dieser zweite Vogel'sche, damals grösste Kochapparat der Welt hatte 4 m l. Durchm. des Mantels und 12 m Länge und nach Abzug der Auskleidung etwa 120 cbm Füllraum; man kann in solchem Kocher mit jeder Kochung 9000—10000 kg trocken ged. Sulfitstoff gewinnen, was für einen lukrativen Betrieb von grösster Bedeutung ist.

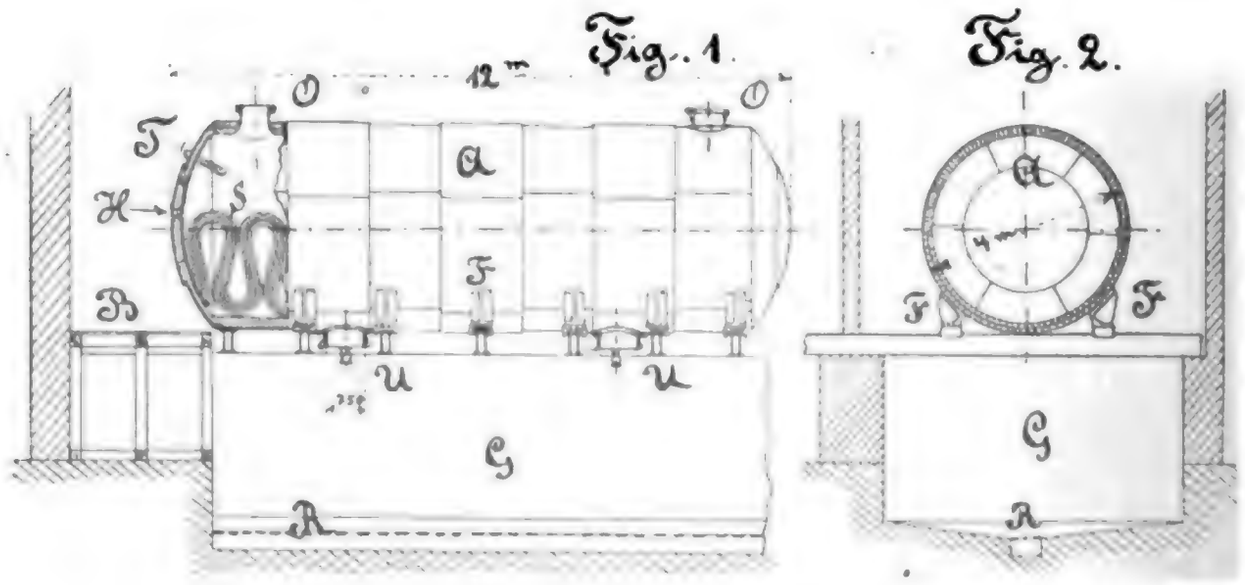
Ein solcher Kocher ist Taf. 177, Fig. 1 in Ansicht und teilweisem Längsschnitt, Fig. 2 im Querschnitt skizziert.

Auf 2 × 7 I Trägern ruht der Riesenkocher A auf 14 Tragfüssen F, in der Mitte festgelegt, im übrigen auf Rollagern nach den Enden zu verschiebbar. Durch die oberen Mannlöcher O wird das Kochholz und die Kochlösung eingefüllt, durch die unteren Mannlöcher U fällt der fertige Stoff in die untere geräumige, über mannshohe Grube G mit Abzugrinne R. B ist eine Bühne in einer Höhe, dass die Armaturen beobachtet und bedient werden können. Der Heizdampf tritt bei H ein, bei T steckt ein Quecksilberthermometer winkelig abgebogen in einem ins Innere des Kochers reichenden Rohrsack. S ist die Heizschlange, durch welche der Dampf streicht, der das Kochgut indirekt heizt.

Im Muspratt*) wird der liegenden Anordnung der Mitscherlich-Kocher der Vorzug gegeben, die Kocher sollen über einer Stoffgrube von etwa 2 m Höhe montiert werden Die unteren Mannlöcher U sollen wegen schnellen und bequemen Entleerens um 1/4 der Länge des Kochers von den Enden entfernt, die oberen Mannlöcher O an den Endplatten angeordnet werden, da der Dampf bei dem der Kochung vorausgehenden Dämpfprozess des Holzes durch das eine Mannloch ein- und durch das andere zweckmässig abgeführt werden soll.

Um im Mantel des Kochers möglichst wenig Löcher zu haben, sind die Ablass- und Sicherheitsventile Einlass- und Ablassventile auf den Mannlochdeckeln angebracht. Es wird empfohlen, nach sorgfältiger Belegung des Eisen- oder Stahlmantels mit einer Teer-Pech-Masse und Bleifolie die untere Hälfte des Kochers mit zwei Flachschichten porzellanartig gebrannter Steine in Zement gelegt, die obere Hälfte mit einer Rollschicht gleichen Materials auszukleiden. Die Steine der

*) Muspratt, Chemie, bearbeitet von Stohmann und Kerl VI, gedruckt im Jahre 1898, S. 1729 etc.



Taf. 177. Sulfitkocher. C. Vogel's Grösse. 1881.

oberen Rollschicht sind mit Feder und Nut, wie Fig. 178 zeigt, ausgestattet.

Die Bekleidung der Mannlöcher wird nach Fig. 178 als zweckmässig empfohlen.

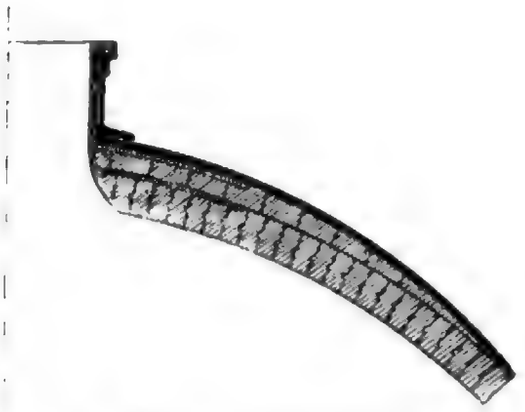


Fig. 178. Mannlochverkleidung.

Das Bleiblech zunächst dem Eisenstutzen ist Weichblei 4 mm stark und ist mit Teerpechmasse an das Eisen geklebt, das innere Blech besteht aus Hartblei, hat 8 mm Stärke und ist mit Zement an das Mauerwerk und den inneren Bleimantel gekittet. Beide Bleche sind um den Mannlochflansch umgebördelt. Der Mannlochdeckel mit Dichtungsring ist mit dickem Bleiblech verkleidet, die Stutzenöffnungen sind ebenfalls mit Blei belegt.

(Verfasser liess die Mannlöcher an den inneren bleiverkleideten Stutzen-Wänden noch mit Mänteln gestampften Zementbetons etwa 4—5 cm stark belegen, was sich sehr gut bewährt hatte.)

Für die Heizung sind 4 getrennte Schlangenrohrsysteme in der Taf. 177 Fig. 1 angedeuteten Anordnung vorhanden. Jedes System hat seinen eigenen Ein- und Ausgangsstutzen in der linken Kopfwand des Kessels. Für jedes System sind 200 m Hartbleirohre (etwa 40 mm äusseren, 25 bis 30 mm inneren Durchmesser) nötig, man hat demnach eine Heizfläche von $0{,}04 \cdot \pi \cdot 200 \cdot 4 \sim 100$ qm für einen Kocher von 120 cbm Füllraum. Wandstärke der Rohre $7^1/_2$ bis 5 mm.

Die Dampfzuleitung vom Dampfkessel ist mit einem Rückschlagventil versehen, damit bei undicht werdenden Heizschlangen keine saure Flüssigkeit in den Dampfkessel übertreten kann. Erzeugt der Dampfkessel hochgespannten Dampf, so muss letzterer mittels eines in die Leitung anzubringenden Reduzierventiles auf $2^1/_2$—3 Atm. gedrosselt werden können.

Verfasser leitete den Betrieb einer Sulfitholzzellstofffabrik in den Jahren 1886 bis 89, also vor 15 Jahren, d. h. zu einer Zeit, als man noch über die zweckmässigste Auskleidung und bestes Material ohne langjährige Erfahrung war; es gelang ihm, zwei Kessel 4 m Durchm. 12 m Länge in dauernd gut betriebsfähigen Zustand zu versetzen. Ein Kocher A war mit schmiedeisernem Mantel, innen mit 5 mm starken verlöteten Bleiplatten und Façonsteinen (etwa 20 cm stark) ausgekleidet, der andere Kocher B hatte einen Stahlmantel, der unter Kälteeinwirkung bei Hochgehen des Druckes zersprungen war (vergl. S. 364/5). Er wurde geflickt und dann mit Bleifolie (etwa $^1/_8$ mm dick) belegt und mit zwei Flachschichten (etwa 15 cm stark) säurefester Steine ausgekleidet.

Die Kosten der Kocher stellten sich wie folgt:

A. Kocher aus Schweisseisen

Mantel 18 mm, Kopfbleche 20 mm dick, mit Bleiplatten und Façonsteinen ausgekleidet.

Eisengewicht etwa 25000 kg	M.	14500
Bleiplatten 5 u. 10 mm stark 12500 kg	„	4000
Lötapp. und Schläuche	„	240
Bleilöter und Gehilfe	„	560
Lötzinn	„	240
Façonsteine	„	2560
Zement 15000 kg	„	720
6 ital. Maurer	„	500
Bleirohranschlüsse	„	530
Kupferne Heizschlange	„	1150
Handlanger bei Gerüstbau und Drehen des Kochers	„	800
Armaturen	„	2800
Fundamente und Böden	„	1200
Gesamtkosten	M.	29700

B. Kocher mit Stahlmantel

Mantel 14 mm, Kopfbleche 20 mm dick, mit Bleifolien und gewöhnlichen säurefesten Steinen belegt.

Gewicht 20200 kg	M.	12800
Bleiplatten 5 u. 10 mm dick 1050 kg	„	340
200 qm 1 mm dicke Bleifolie 2260 „	„	760
	M.	13900

Digitized by Google

Transport	M.	13900
Bleilöter und Gehilfe	„	460
Lötzinn	„	80
650 kg Schusterpech 500 kg Steinkohlenteer	„	300
12000 säurefeste Steine	„	1680
Zement 15000 kg	„	720
6 ital. Maurer 30 Tage	„	580
Holzgerüste	„	200
Bleirohranschlüsse	„	500
Kupferne Heizrohre stärker	„	1750
Handarbeit für Drehen des Kochers	„	430
Armaturen	„	2800
Fundament und Böden	„	1200
Gesamtkosten	M.	24600

Die Ausmauerung in A war in Façonsteinen incl. der Fugen 180–200 mm dick, die bei B 160–180 mm dick ausgefallen.

Man erkennt, dass Kocher A über 5000 M. Anlagekapital mehr erforderte als Kocher B.

Es hatte sich beim Kocher A, dessen erste Ausmauerung ohne Erfahrung von Italienern aus verschiedenartigen Steinen gewöhnlichen Ziegelformates 27–30 cm dick hergestellt war, herausgestellt, dass das Mauerwerk und die Verbleiung nicht mehr dicht hielten, nachdem vom 1. Dez. 1883 bis 3. Juni 1886, also in 30$^{1}/_{10}$ Monaten 112 Kochungen damit durchgeführt waren. Die letzten Kochungen wurden nur mit Schwierigkeiten und Verzögerungen unter Undichtsein fertiggebracht. Beim Herausreissen des Mauerwerks und des alten Bleibleches zeigte sich ersteres teilweise zerstört und letzteres an verschiedenen Stellen durchstossen (infolge Unvorsichtigkeit der Maurer an den dicken nach innen stehenden Nietköpfen und Blech-Ueberlappungen). Das 18 mm dicke Schweisseisenblech war an verschiedenen Stellen von der Säure aufgezehrt und zerfressen, so dass grössere Flicken eingesetzt werden mussten.

Dieser Kocher A wurde nach dem Flicken des Mantels mit 5 mm dicken Bleiplatten verkleidet und dann mit Wasserdruck geprüft, wobei er sich als dicht erwies. Dann wurde die Ausmauerung mit doppellagig fugenversetzten Façonsteinschichten in reinem Schieferdeckerzement vorgenommen. Die Façonsteine erwiesen sich später im Betriebe als in der Masse nicht gleichartig und gaben zu öfterem Ausbessern (Verschmieren von Rissen und ausgefressenen Zementfugen geschah nach jeder Kochung) Veranlassung. Die Ausmauerung in der unteren Kocherhälfte geschah ohne Gerüst, die der oberen über einem Leergerüst. Die vorstehenden Blechkanten und Nietköpfe unter dem Blei erwiesen sich als sehr störend, es war ein Füllen mehrerer Stellen durch Zementbrei, ein Ausspitzen von Vertiefungen für vorstehende Nietköpfe etc., sowie grosse Vorsicht beim Mauern nötig, um das Lädieren des Bleimantels zu vermeiden. Der Kocher A erwies sich aber dann vom ersten Koch der neuen Periode als dicht.

Der Kocher hatte dann von April 1887 bis August 1893, also während 6$^{1}/_{2}$ Jahren nur kleinere Reparaturen an den Mannlöchern und Heizschlangen nötig, 1891 wurden auch ganz neue Heizrohre eingelegt. Vom August 1893 bis Dezember 1899 waren wieder mancherlei Reparaturen am Mauer- und Bleikleid, sowie am Schweisseisenmantel nötig. 1899 bis 1900 war der Kocher ganz ausser Betrieb, wurde dann 1900 mit einigen oberen neuen Eisenplatten versehen, erhielt Bleibekleidung nur noch um die Mannlöcher herum und eine zweilagige Ausmauerung aus säurefesten Steinen in Zement. Seit September 1900 ist der Kocher wieder in ungestörtem Betriebe.

Der Kocher B war nach den Mitteilungen Seite 384 geplatzt, und das noch gute, sehr feste Mauerwerk musste herausgeschlagen werden; diese Arbeit wurde von italienischen Maurern in Akkord für 800 M. ausgeführt (etwa 500 M. hätten auch genügt), dann wurde das Blei entfernt, die zerrissenen Platten teilweise beseitigt und Flicken eingesetzt, die Platten innen sauber gerieben und Bleifolie 1 mm stark nach Anstrich der Platten mit warmem Teerpech ($^{1}/_{2}$ Schusterpech, $^{1}/_{2}$ Steinkohlenteer, $^{1}/_{2}$ Stunde gekocht) mit heissen eisernen Rollen glatt aufgerollt. Unten konnten 4 m lange Bleifolien in 1 Stück verwendet

Digitized by Google

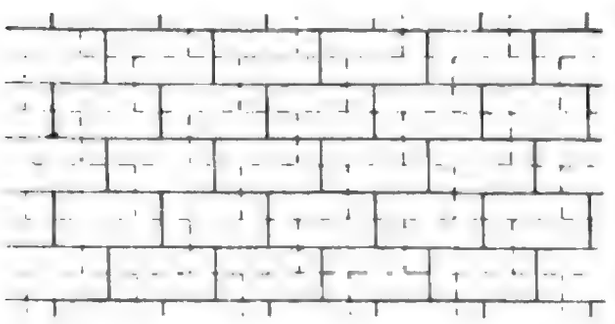


Fig. 179. Steinverband. Sulfitkocher.

werden, nach oben und über die Nietköpfe und die Blattung weg geschah das mit kleineren Stücken. Die scharfen Ecken der Blattungen und um die Nietköpfe herum waren vorher durch Ausfüllen mit Zement gemildert, im übrigen musste das weiche Blei und das Teerpech die Anschmiegung vollenden. Die Auskleidung geschah mit sehr gutem Erfolge in säurebeständigen Steinen gewöhnlichen Formates, sowohl im Mantel, als auch an den Kopfplatten doppellagig, flachgelegt, mit versetzten Fugen wie Fig. 179 zeigt.

Die ersten 4—5 Koche verliefen recht besorgniserregend, indem an mehreren Stellen des Kochers grössere Mengen Teerpech ausgetrieben wurden, aber später kam alles von selbst in Ordnung. Der Kocher erwies sich bei genauester innerer Kontrolle, Ausstreichen der rinnenden Fugen, Aufhauen und Ausstreichen entstehender Steinrisse etc. nach einigen Kochungen durchaus dicht. Es war ein ungestörter Betrieb mit diesem geflickten Kocher möglich. Im Winter wurde der Kocher mit einem Filzmantel (alte, verbrauchte Trockenfilze) gegen grelle Abkühlungen geschützt.

Dieser Kocher hat vom Herbst 1887 bis Januar 1897, also über 9 Jahre seinen Dienst getan, freilich wurden in dieser Zeit auch vier grössere Reparaturen am Mantel, am Bleibelag, an den Mannlöchern und Heizrohren nötig, dann im Januar 1897 musste die innere Mauerschicht ganz erneuert werden. 1900 und 1901 folgen grössere Mauerwerks- und Mantelplattenreparaturen, am 22. Dez. 1903 riss vom Stahlmantel wieder eine Platte in ganzer Längsnaht (also wieder im Winter!).

Der Betrieb mit diesen Kochern war übrigens niemals ein forcierter. 1895 war noch ein stehender Kocher hinzugekommen, der zu grösseren Anständen keinen Anlass bot.

Bei dem jetzt ordentlichen Betriebe werden mit den 3 Kochern 10 Kochungen pro Monat gemacht.

Alle drei Monate wird das Mauerwerk der 3 Kocher frisch ausgefugt.

Verfasser hat s. Z. Versuche über Saugfähigkeit und darüber angestellt, wie die Sulfitlösungen während des Verlaufes einer im grossen durchgeführten Holzkochung auf das Steinmaterial, die Zemente und verschiedene Metalle einwirken.

Sogenannte säurebeständige Steine nahmen in 4° Bè Sulfitlauge 6 Tage eingelegt 1,08 bis 3,73 pCt. ihres Gewichtes zu. Eine Gewichtsabnahme während einer Kochung konnte nicht gefunden werden.

Zu harte, glasig gebrannte Steine binden schlecht mit dem Zement und scheinen weniger geeignet wie säurefeste Steine in dichter aber nicht glasiger Masse. Es muss auf ein nicht rissiges, nicht zum Reissen neigendes Material gesehen werden.

Zement. Es wurden Täfelchen aus drei Zementsorten von gleicher Grösse hergestellt.

Die Tafel aus Schieferdecker-Zement hatte 1,8 sp. Gewicht; sie nahm während einer Kochung 1,3% an Gewicht zu, Lauterbacher-(Schweiz) Zement von 2,01 sp. G. hatte während einer Kochung 3,3% Gewichtszunahme, Rotzlocher-(Schweiz)-Zement von 1,96 sp. G. hatte dagegen während einer Kochung 3,3% Gewichtsabnahme.

Es ist also hierdurch ein verschiedenes physikalisches und chemisches Verhalten der Zemente im Kocher während des Betriebes festgestellt, was beachtenswert ist.

Metalle. Es wurden bei einer Kochung scharf bearbeitete Metallstücke eingelegt, deren Oberfläche genau berechnet und deren Gewicht genau bestimmt war. Die Ab-

Digitized by Google

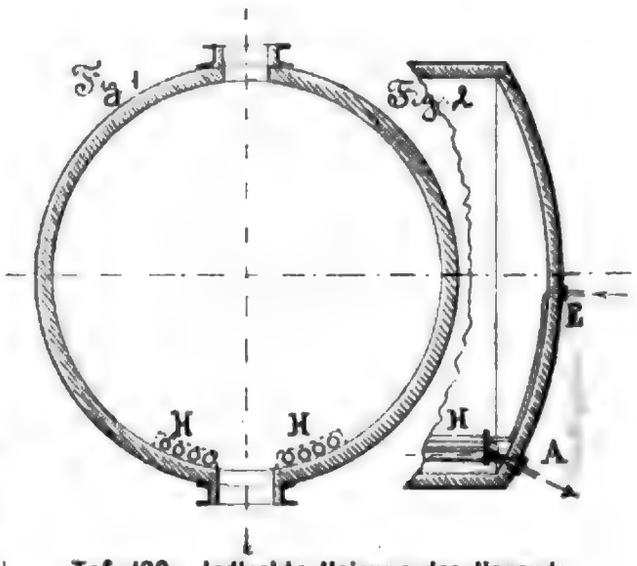
nahme des Gewichtes wurde auf einer genauen chemischen Wage bestimmt, der Gewichtsverlust pro qcm Oberfläche berechnet und darnach ermittelt, wie viel Koche das betreffende Metall aushalten würde, bis 1 mm Dicke gelöst wäre. Dies würde geschehen

bei	Hartblei	nach 2245	Kochungen
„	Blei	„ 1500	„
„	Zinn	„ 714	„
„	Kupfer	„ 109	„
„	Phosphorbronze	„ 85	„
„	Duranametall	„ 42	„
„	Messingblech	„ 41	„
„	Belg. und franz. dünne Eisenbleche	„ 29	„
„	Schmiedestahl	„ 26	„
„	Stabeisen	„ 22	„
„	Gusseisen	„ 15	„
„	Zinkblech	„ 5	„

Dazu sei bemerkt, dass das Lösen der Metallschichten wegen der nicht ganz homogenen Beschaffenheit der Metalle ungleichförmig vor sich geht, dass also ein Aufzehren oder Unbrauchbarwerden eines Kupferrohres mit 4 mm Wandstärke nicht erst nach $4 \times 109 = 436$ Kochungen, sondern viel früher eintritt. Die Versuche zeigen aber deutlich den Wert des Hartbleies und Bleies anderen Metallen gegenüber.

Wenn nun trotz der grösseren Widerstandsfähigkeit der Hartbleirohre gegen die Kochlösungen sich in den 80er Jahren die Kupferrohre als Heizrohre einführten, so hat das seinen Grund 1) in der grösseren Wärmeleitungsfähigkeit des Kupfers gegenüber dem Blei und Hartblei; 2) in der Möglichkeit und geringeren Arbeit des Reinigens der Rohre mit geringerer Heizfläche von Rohrstein.

Es genügen nach der Erfahrung als indirektes Heizrohrsystem für einen liegenden Kocher von 4 m Durchm., 12 m Länge, $2 \times 4 = 8$ Heizrohre etwa 10,5 m Länge, 0,095 m äuss. Durchm., oder $2 \times 6 = 12$ Rohre gleicher Länge 0,065 Durchmesser, welche mit den nötigen Krümmern und Bleirohranschlüssen etwa 27 qm Heizfläche bieten. Diese Rohre werden einfach achsial neben den unteren Mannlöchern, wie auf Taf. 180 dargestellt, plaziert. Am besten überdeckt man diese Rohre mit gross gelochten, stark verzinkten, seitlich mit umgebogenen Rändern versehenen Eisenblechen H, wodurch eine direkte Berührung des Holzes resp. Stoffes mit den Rohren und ein Zwischenfallen desselben vermieden und der verschmutzte Stoff wesentlich verringert wird.



Taf. 180. Indirekte Heizung des liegenden Sulfitkochers. 1885.

Diese Deckbleche wurden aber auch vielfach als teuer und bald wieder erneuerungsbedürftig fortgelassen.

Der Rohrstein eines liegenden, indirekt geheizten Sulfitkochers ist nach dem Wochenblatt für Papierfabrikation, Jahrgang 1902, Seite 82, analysiert.

Bei 100° C getrockneter und pulverisierter Rohrstein hatte durch Erhitzung bis 180° C

2,69%	Wasserverlust und ergab ferner
0,24 „	Kieselsäure,
0,24 „	Eisenoxyd und Tonerde,
84,88 „	Schwefelsauren Kalk,
3,58 „	Unterschwefelsauren Kalk,
2,23 „	Schwefligsauren Kalk,
6,35 „	Schwefligsaures Kupfer.

Das Abklopfen des Rohrsteines, das von Zeit zu Zeit bei den indirekten Heizrohren notwendig wird, ist für eine 1/4 so grosse Fläche gegen früher, in der leicht zugänglichen Lage gut möglich und entsprechend schneller sowie billiger durchführbar.

Dass die stehenden Kocher nach Mitscherlich auch indirekt geheizt werden,

Digitized by Google

war bereits Seite 383 gelegentlich der Löhnberger Kocher gesagt. Bei Verwendung von Hartbleirohrschlangen erwies sich auch hier die Notwendigkeit einer grossen Heizfläche, und damit ergab sich ebenfalls die Schwierigkeit beim Reinigen der Rohre von Rohrstein.

Als sehr verbessernd und erleichternd erscheint daher die von Ph. Offenheimer, Okriftel, erfundene und eingeführte Heizeinrichtung.

Das Offenheimer'sche D.R.P. 101 906 vom 18. August 1897 bezieht sich auf einen Heizkörper Figur 181, welcher aus einem schraubenartig gewundenen Dampfkanal R besteht; der Körper kann durch eines der Mannlöcher des Kochers eingebracht und ausgewechselt werden.

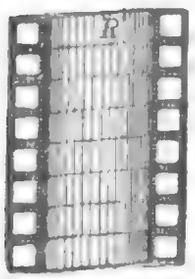


Fig. 181. Heizkörper nach Ph. Offenheimer.

Ein stehender Sulfitkocher wird, wie aus Figur 182 ersichtlich, am flachgewölbten Boden mit einer Hartblei-Dampfschlange und mit einem an verbleiten Stangen aufgehängtem Heizkörper, Patent Offenheimer, aus Hartblei ausgestattet. Letzterer Körper hängt in etwa 1/3 Höhe des Kochers, hat besonderen Dampfein- und -Austritt und kann durch das obere Mannloch mittels Aufzuges eingelassen und herausgezogen werden.

Durch Aufhängen des Heizkörpers in der Mittelachse des Kochers wird die Heizfläche besser ausgenützt, die Flüssigkeitszirkulation verstärkt, somit die Kochung vergleichmässigt und beschleunigt. Die Heizfläche des Heizkörpers braucht nach der Erfahrung nur ein Fünftel der Heizfläche der früheren oberen Heizschlange zu erhalten.

Das Auswechseln des Heizkörpers ist in kurzer Zeit geschehen. Die frühere, das Mauerwerk schädigende Befestigung der oberen Heizschlange mit Haken kommt ganz in Wegfall.

Trotz dieser Vorzüge soll diese Art der Beheizung nach einem dem Verfasser zu-

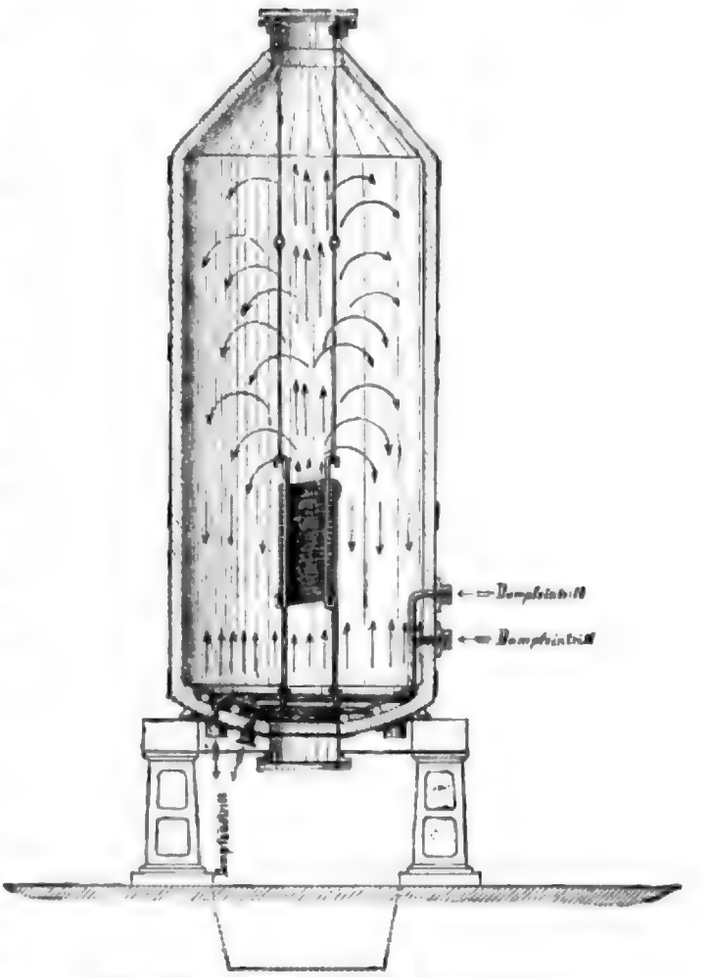


Fig. 182. Kocher mit Ph. Oppenheimers Heizschlange.

gegangenen Berichte bis jetzt keine grosse Verbreitung gefunden haben.

Die gleiche Idee mit gleichem Zweck und Effekt hat die Heizvorrichtung für stehende Zellstoffkocher von F. Jablonsky und J. Wiborg in Torda (Siebenbürgen).

Nach der Deutschen Patentbeschreibung vom 24. Juli 1901 besteht die Heizvor-

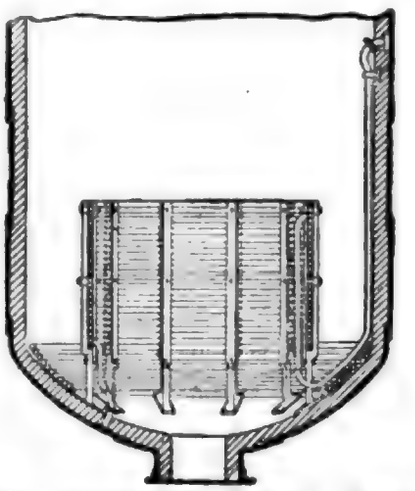


Fig. 183. Heizvorrichtung D.R.P. Nr. 137 063.

Digitized by Google

richtung aus einem durch Aufrollen von Heizschlangen über ein für diesen Zweck in den Kocher eingebautes Traggestell gebildeten freistehenden Heizkörper.

Auch hier erreicht man durch die von den Kocherwänden freie Lagerung der Heizschlangen eine volle Ausnützung der Heizfläche.

Diese Heizeinrichtung soll bis jetzt auch nur einmal in Torda ausgeführt sein.

Leistung von indirekten Heizrohren. Will man sich Rechenschaft geben über die Wärmemenge, die durch eine indirekte Dampfheizung an die Kochflüssigkeit übergeht und eine Rechnung über die Leistung reiner Hartblei- und reiner Kupferrohre, dann auch für mit Rohrstein belegte Kupferrohre durchführen, so ist zunächst die Temperatur des heisseren Heizdampfes t_d und der kälteren Kochflüssigkeit t_f zu berücksichtigen.

Nach der Hütte, 18. Aufl. 1902 I, S. 276/78, ist diese Wärmemenge Q in Wärmeeinheiten bei ebenen Wänden und einfachen Metallrohren

$$Q = k \cdot F \cdot z \cdot (t_d - t_f),$$

wo k der Wärmedurchgangskoeffizient; setzen wir F die Heizfläche = 1 qm, z die Zeit des Ueberganges = 1 Stunde, so ist die durch 1 qm in 1 Stunde übergehende Wärme

$$Q = k \ (t_d - t_f).$$

k ist der Wärmedurchgangskoeffizient, derselbe berechnet sich

$$k = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta}{\lambda}$$

α sind die Wärmeübergangskoeffizienten,
α_1 für siedendes Wasser = 10000 bekannt,
α_1 für träge zirkulierende Kochflüssigkeit = 4000 (vom Verfasser angenommen),
α_2 für kondensierenden Dampf = 8000,
δ die Wandstärke der Platte resp. des Rohres in m,
λ der Wärmeleitungskoeffizient der betreffenden Wand,
λ für Blei im Mittel 28,
λ für Kupfer im Mittel 280.

Nehmen wir für die Wandstärken in beiden Fällen = 7,5 mm an, so wird

$$\text{für Blei } \frac{\delta}{\lambda} \frac{0{,}0075}{28} = 0{,}0002680,$$

$$\text{für Kupfer } \frac{\delta}{\lambda} \frac{0{,}0075}{280} = 0{,}0000268,$$

$$\frac{1}{\alpha_1} = 0{,}000250,$$

$$\frac{1}{\alpha_2} = 0{,}000125.$$

Wärmedurchgangskoeffizient

$$\text{für Blei } k = \frac{1}{0{,}000643} = 1555.$$

$$\text{für Kupfer } k = \frac{1}{0{,}000402} = 2487.$$

Hat der Dampf 2¾ Atmosph. Ü. $\sim$ 140° C Temperatur und die Flüssigkeit 55° C, so wird von 1 qm in 1 Stunde

Hartbleirohr Q = 1555 (140—55) = 1555 . 85 = 132175 W E,

Kupferrohr Q = 2487 . 85 = 211395 W E

an die Kochflüssigkeit abgegeben.

Nach gleicher Quelle S. 278 verändert sich die Wärmemenge Q_1 nach Belegung der äusseren Heizfläche durch Rohrstein von δ_1 Dicke und λ_1 gegen Q nach der Formel:

$$Q_1 = Q \frac{1}{1 + \frac{\delta_1}{\lambda_1} k}$$

$$\text{oder: } k_1 = k \frac{1}{1 + \frac{\delta_1}{\lambda_1} k.}$$

für δ_1 = 0,001 m, λ_1 = 0,75

$$\text{für Hartblei } k_1 = k \frac{1}{1 + \frac{0{,}001}{0{,}8} . 1555} = \frac{1}{2{,}944} k$$

$$= 0{,}339\ k = 527,$$

$$\text{für Kupfer } k_1 = k \frac{1}{1 + \frac{0{,}001}{0{,}8} 2487} = \frac{1}{4{,}11} k$$

$$= 0{,}243\ k = 604.$$

Das Quadratmeter Heizfläche, mit 1 mm dickem Rohrstein belegt, leistet also in einer Stunde nur noch

Wärmeüberführung vom Heizdampf in die Kochflüssigkeit

bei Hartblei Q = 527 . 85 = **44795 W E,**
bei Kupfer Q = 604 . 85 = **51340 W E.**

Wir sehen daran, dass ein mit Rohrstein belegtes Bleirohr etwa nur ⅛ soviel, ein solches aus Kupfer nur ¼ soviel an Heizwärme überführen kann als ein reines Rohr.

Die theoretische Berechnung des Wärmeverbrauches gestaltet sich indessen wesentlich schwieriger, da in der langen Heizschlange verschiedene Temperaturen angenommen werden müssen und bei der Veränderung auch der Flüssigkeitstemperatur besondere Rechnungen angestellt werden müssen.

Annähernd wollen wir den Verlauf einer Periode des wirklichen Kochers ähnlich dem Diagramm S. 355, Fig. 160 betrachten.

In den ersten 12 Stunden steige die Temperatur des Kocher-Inhaltes von 55 auf 90°. Die Temperatur der Heizschlange sei stets 140°, so ist die Temperaturdifferenz zu Anfang 140—55 = 85° zu Ende 140—90 = 50°.

Die mittlere Temperaturdifferenz stellt sich also auf $67^1/_2°$ und die durch ein mit Kalksteinkruste überzogenes Kupferrohr von 27 qm Heizfläche einleitbare Wärmemenge beträgt etwa $Q_1 = 600, 67{,}5 \cdot 12 \cdot 27 = 13122000$ WE. In weiteren 30 Stunden ändere sich die Temperaturdifferenz von 140—90 = 50° bis 140—125 = 15°, so stellt sich die mittlere Temperaturdifferenz auf $32^1/_2°$; es wird dann $Q_2 = 600 \cdot 32{,}5 \cdot 30 \cdot 27 = 15795000$ WE. In den letzten 20 Stunden steige die Temperatur im Kochraum nur noch von 125 auf 127, so ist die mittlere Temperaturdifferenz (140—125 = 15° 140—127 = 13°) nur noch 14°, somit $Q_3 = 600 \cdot 14 \cdot 20 \cdot 27 = 4536000$ WE. Es ergibt sich für das Steigern der Wärme beim Kochprozess eine durch die Heizschlange zuführbare Wärmemenge: $Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 33453000$ WE.

Dies wäre eine viel grössere Wärmemenge, als nach der Beobachtung für Dämpfen und Kochen zusammen nötig ist, und die Heizfläche könnte noch wesentlich kleiner gehalten werden, wenn wirklich im ganzen Heizrohr die Temperatur 140° herrschte. Das ist aber gar nicht der Fall, besonders dann nicht, wenn der Kochmeister die Zuströmung des Kochdampfes in der Heizschlange zeitweise mässigt, oder wohl gar ganz unterbricht.

Beim Dämpfen und Indirektkochen von Sulfitstoff wurden nach des Verfassers Feststellungen in der Praxis, bei Anwendung liegender Kocher 4 m Durchm. 12 m lang, mit Hülfe deren man per Kochung 10 t trocken ged. Zellstoff gewinnt, je nach der Jahreszeit und Länge der Kochperiode für 100 kg Sulfitstoff 50—60 kg Steinkohle von 8facher Verdampfung verbraucht.

Rechnet man mit gesättigtem Dampf*) von 3 Atm. Ueberdr., so enthält derselbe à kg 650,4 Wärmeeinheiten, im Kondensationswasser bleiben noch etwa 110,4 WE, so werden 540 WE f. d. Kochen disponibel sein, davon 5% Verlust durch die Rohrleitungen bis zum Kocher, bleiben à kg Dampf etwa 510 WE und à kg Kohle etwa $510 \cdot 8 = 4080$ WE.

Für 100 kg Stoff zu kochen durchschnittlich 55 kg Kohle gerechnet, sind für dieses Quantum etwa 224400 WE verbraucht.

Für eine ganze Kochung à 10000 kg Stoff werden 22440000 WE an den Kocher abgegeben, und zwar für Dämpfen und Kochen zusammengenommen.

Ob es möglich und rationell ist, mit der Heizfläche eines so grossen Kochers unter 27 qm Heizfläche herabzugehen, vermag Verfasser nicht anzugeben.

Die **direkte Heizung** ist durch Einführen frischen Kesseldampfes bis zu 6 Atm. Ueberdruck in das Innere der stehenden Ritter-Kellner-Kocher und der liegenden Flodquist'schen Drehkocher seit lange rationell durchgeführt.

Nach der Seite 347 dieses Abschnittes angegebenen zuverlässigen Ermittelung sind auf 2322 kg Stoff 8970 kg Dampf kondensiert, 100 kg Stoff erforderten also 386 kg Dampf, d. h. 48,25 kg Steinkohle von 8facher Verdampfungsfähigkeit.

Da ein kleiner Kochapparat gegen einen grossen naturgemäss verhältnismässig grössere Wärmeverluste bringen muss, so dürfte dieser Kohlenverbrauch bei grösseren Apparaten noch geringer ausfallen.

Ueber die Auskleidung der Sulfitkocher.

Es waren Seite 386 bereits die gemachten Erfahrungen des Verfassers an mit zusammengelöteten Bleiplatten und mit Teerpech aufgeklebten Bleifolien u. Mauerwerk bekleideten Sulfitkochern mitgeteilt. Für beide Bekleidungsarten waren über einen längeren Betrieb die Erfahrungen verzeichnet. Die Löhnberger Hütte hat in ihren stehenden Kochkesseln laut Bericht S. 383 die $^1/_8$ mm starke Bleifolie nach einigen Jahren Betrieb durch zusammengelötete 3 mm dicke Bleiplatten ersetzt, und ist damit sehr zufrieden.

Herr Gustav Türk*), der über eine langjährige Praxis im Sulfitfache verfügt, hat sich in der Holzstoffzeitung Jg. 1899 über Auskleidung der Sulfitkocher dahin geäussert, dass damals nur noch sehr wenige Kocher mit Bleiauskleidung versehen wurden. Er nennt die Vorteile der Bleiauskleidung gering, sie bringe Nachteile und ergebe

*) Man vergl. II D dieses Werkes, Tabelle S. 115.

*) Heut Inhaber eines Technischen Bureaus in Karlsruhe, Eisenlohr-Strasse Nr. 4.

Digitized by Google

eine schwierige Behandlung. Das Auffinden eines im Blei entstandenen Loches hält er für sehr schwierig. Er presst solange mittelst Presspumpe in das Undichtheit anzeigende Probeloch Wasser, bis sich im Mauerwerk die Eingangsstelle der Undichtheit zeigt, dann wird die Reparatur vorgenommen, die 24 bis 36 Stunden erfordert. Durch die Wasserdruckprüfung können neue Schäden entstehen, und statt einer Verbesserung hat man vielleicht gar den Kocherzustand verschlechtert.

Nach Türk hat Herr Wenzel in Wien das Verdienst, durch Einführung seiner Schutzmasse den Bleimantel überflüssig gemacht zu haben. Allmählich wurde das ursprüngliche Misstrauen der Fabrikanten gegen diesen neuen Schutz durch die guten Erfolge beseitigt.

Wenzels Verfahren lief darauf hinaus, eine Masseschicht von 15—20 cm (heute genügen 7 cm) Dicke aus einer Mischung von Zement oder hydraulischem Kalk, Chamotte, Sand und Wasserglas bestehend, direkt auf den Eisenmantel aufzutragen, nach vollständiger Auskleidung damit sofort eine Kochung zu machen und nach jeder folgenden Kochung die entstandenen Sprünge und Haarrisse auszubessern, bis sich keine Risse mehr zeigten. Zum besseren Schutze dieser Auskleidung wurde dann auf diese Masseschicht eine Flachlage säurefester Steine oder glasierter Kacheln mit gleicher Masse aufgelegt und die Fugen mit demselben Material sorgsam verstrichen.

Es entstanden indessen Misserfolge, weil die erste Masse sich allmählich beim Trocknen zusammenzieht und vom Kochermantel loslöst, wodurch der das Mauerwerk durchdringenden Lösung wieder Gelegenheit gegeben war, ihr Zerstörungswerk am Eisenmantel zu tun. Es half nichts, nach Monierart eiserne Drahtnetze einzulegen, oder die Mauerstärken auf 25 cm zu erhöhen.

Durchschlagende Abhilfe schaffte der glückliche Gedanke Wenzels, aus seiner Kochermasse erst Steine zu formen, diese zu trocknen und sie dann mit derselben Masse in den Kocher sorgsam einzubauen. Eine nennenswerte Schwindung des Mauerkleides kann nun nicht mehr erfolgen, das Mauerwerk löst sich vom Kochermantel nicht mehr los, und die Lösung kann nicht mehr an den Eisenmantel gelangen.

Bei allen Mischungen, die vorgeschlagen sind, erklärt Türk den grossen Kieselsäuregehalt als den Bestandteil, der die Kochermasse widerstandsfähig und annähernd säurebeständig macht. Nach der Erfahrung kommt es indes weniger auf die Zusammensetzung der Masse als auf die peinlich genaue und sachverständige Instandhaltung des Mauerwerkes an, jeder, auch der kleinste Fehler im Mauerwerk muss sofort beseitigt werden.

Es hat sich bewährt, auch diese Massestein-Mauer nach mehreren Kochungen noch durch eine Flachschicht säurebeständiger Steine zu schützen und die Fugen mit Masse zu dichten. Der Angriff der Säuren beschränkt sich dann auf die Fugen, die nach Bedarf ausgebessert werden müssen. Das Ausgiessen der Fugen mit Blei und das Decken derselben mit Glyzerin und Bleiglätte haben sich nicht bewährt.

(Türk sagt wörtlich:) »Das kieselsaure Kali und Natron (Wasserglas) geht gleich während der ersten Kochungen mit der schwefligen Säure eine Wechselverbindung ein, indem jenes sich mit Kalk und Tonerde zu unlöslichen Silikaten verbindet, während das Alkali mit der schwefligen Säure ein Natrium- oder Kaliumsulfit bildet, welches als lösliches Salz mit der Kochlauge abgeht.«

Entgegen dem Wenzel-Verfahren wird heut vielfach die ganze Ausmauerung und das Belegen mit Kacheln zusammen fertig gestellt, was sich auch gut bewährt hat.

In allen Fällen ist ein durchaus dichter Eisenmantel Bedingung für diese Auskleidungen ohne Bleimantel.

Frühere Probelöcher alter Kochermäntel müssen zunächst ganz dicht gemacht werden. Ist der Eisenmantel durchaus dicht, so ist keine Gelegenheit für Durchdringen der Kochflüssigkeit durch die Masse gegeben. Findet sich in der Masse eine kleine Stelle, wo die saure Flüssigkeit

Digitized by Google

bis an das Eisen vordringen kann, so wird nur kurze Zeit, da eine Zirkulation und Ausrinnen unmöglich ist, eine Auflösung des Eisens stattfinden, die Stelle wird bei der Kontrolle im Innern entdeckt und die schadhafte Stelle in wenigen Minuten ausgebessert werden können.

Nach jeder Kochung muss daher die Oberfläche der Auskleidung genauestens abgesucht und bemerkte Defekte sofort gewissenhaft beseitigt werden. Nach je 25 bis 30 Kochungen müssen die etwa 3–5 mm tief ausgefressenen Fugen sorgsam frisch verstrichen werden. Bei den nötigen Einrichtungen kann diese Arbeit in 10—18 Stunden erledigt sein.

Erstaunlich ist die Leistung einer solchen Auskleidung; sie erträgt in schneller Folge grosse Spannungs- und Wärmedifferenzen, nebenbei bietet sie noch einen vorzüglichen Schutz gegen Wärmeausstrahlung, indem der Eisenmantel nur handwarm wird.

Soweit die Mitteilungen des Herrn Ingenieur G. Türk.

Amerikanische Kocherauskleidungen.

Der Ingenieur F. Schilde in Dresden, welcher im letzten Jahrzehnt mehrere der grössten Sulfitzellstoff-Fabriken Amerikas erbaute und leitete, äussert sich bezüglich der besten Auskleidungen der Sulfitkocher dahin:

»Der von Gröditz in Deutschland gekommene Zellstoff-Ingenieur Meurer*) hat die solide gelötete Bleiauskleidung und doppellagige Ausmauerung in Amerika eingeführt und von Anfang an damit die besten Erfolge erzielt. Diese Auskleidung leistet das Beste und Sicherste, was bisher erreicht worden ist, natürlich müssen bei der Herstellung derselben gewisse Vorsichten und Bedingungen erfüllt sein.«

Dieses Urteil trifft mit der Erfahrung, die man schon in Löhnberg und später in vielen anderen Fabriken Deutschlands gemacht hatte, zusammen. Eine solide, verlötete Bleiauskleidung durch eine sachgemäss ausgeführte Ausmauerung festgehalten und vor hoher Erwärmung geschützt, ist der Belegung mit Teerpech und Bleifolie und Ausmauerung oder einfacher Ausmauerung, wie von Türk beschrieben, vorzuziehen.

Schilde sagt weiter:

»Man hat in Amerika auch Kocher ohne Bleikleid. Darin pflichte ich Herrn Türk voll bei, dass ein Kocher, der in Blei- und Mauerkleidung liederlich und unsachgemäss hergestellt wird, weniger wert ist, als ein nur mit Mauerung versehener.

Eine solide aus Platten zusammengelötete Bleilage bietet aber natürlich bei vorkommenden Lecken im Mauerwerk einen absoluten Schutz für den Eisenmantel. Bei den Riesenkochern mit 4,8 m Durchm.*) und 18 m Höhe, welche sich sehr teuer stellen, ist eine schwache Bewegung zwischen Eisen und Auskleidung nicht ganz ausgeschlossen.

Diese, wenn auch noch so schwachen Bewegungen verlangen aber auch eine innen ganz glatte Eisenfläche, also einschnittige Laschennietung mit ganz versenkten Nietköpfen; auf diese absolut glatte Beschaffenheit der Innenfläche des Eisenmantels kommt es in erster Linie an, wenn die Bleiauskleidung dauernd dicht halten soll.

Die grossen Kocher ohne Bleikleid haben in Amerika sämtlich grosse Schwierigkeiten gebracht. Zufriedenstellende Ergebnisse erreichte man bei den Riesendimensionen erst, wenn das Mauerwerk 12″ engl. (= 305 mm) dick ausgeführt wurde.

Hat man dagegen ein Bleikleid, so geht man mit der Dicke der Mauerauskleidung nie über 6″ (= 153 mm) Dicke, die sich so ausreichend erweist, dass der äussere Eisenmantel im Betriebe nur handwarm wird. Die guten Resultate, die Meurer

*) Man vergleiche vorn im Abschnitt Geschichte, S. 48 l. Sp. unten.

*) Man hat im Laufe der Jahre von Kochern bis zu 5,6 m Durchm., die in Amerika gebaut sein sollen, gelesen, doch zeigen die neuesten Berichte von dort, dass man 4,8–5 m Durchm. für die zweckmässigste Maximalgrenze hält. (Der Verfasser.)

Digitized by Google

in Amerika erzielt hat, haben bisher die meisten Fabrikanten die Mehrkosten für die Eisenkörper und das Bleikleid nicht scheuen lassen. Nach der Erfahrung kann ein Kocher mit Bleikleid und Ausmauerung 8 Wochen gehen, ehe man ihn in den Fugen frisch verschmiert. Legt man die äussere Ziegelschicht in einen Mörtel aus Bleiglätte, Sand, Zement und Wasserglas und dichtet die Fugen sorgsam mit demselben Mörtel, so kann der Kocher 3—4 Monate anstandslos seinen Dienst tun, ehe eine Neudichtung der Fugen notwendig wird. Freilich kommt es der Auskleidung sicher wesentlich zu gute, dass man in Amerika den Stoff in den Kochern nie kalt auswäscht, sondern den Inhalt warm ausbläst; dadurch ist der Temperaturwechsel sehr verringert. Es gibt in Amerika einige Kocher mit Blei- und Mauerkleid, die 9—10 Jahre, sehr viele, die 3—4 Jahre anstandslos ihren Dienst getan haben.«

Ueber das Auffinden eines Leckes im Bleimantel sagt Schilde: »Man füllt den Kocher mit Wasser und pumpt zwischen Eisen und Bleimantel Luft ein, aus dem Aufsteigen der Luftblasen im Innern erkennt man die Stelle des Leckes in vertikaler Richtung, die horizontale Lage ergibt sich beim Ablassen des Wassers in dem Augenblicke, wo die Luftblasen aufhören aufzusteigen.«

Schilde hält es für vorteilhaft, die Ausmauerungsdicke nicht unter 15 cm zu bemessen, damit der Eisenmantel nicht mehr als handwarm wird; in diesem Falle sei die Ausdehnung der übereinander liegenden Eisen- und Blei- und Steinkörper noch ziemlich gleich und eine vorübergehende Bildung von Höhlungen zwischen den Mänteln, sowie Risse- und Sprüngebildung im Mauerwerk treten nicht ein.

Ueber das Auskleiden der stehenden amerikanischen Kocher habe ich nach der Unterhaltung mit Herrn Schilde noch folgendes mitzuteilen:

Vorausgeschickt sei, dass die stehenden Kocher sich für das Ausblasen des Stoffes am besten eignen, wenn sie mit einem unteren kegelförmigen Ende versehen sind. Das obere Mauergewölbe lässt sich am leichtesten, und zwar sehr solid

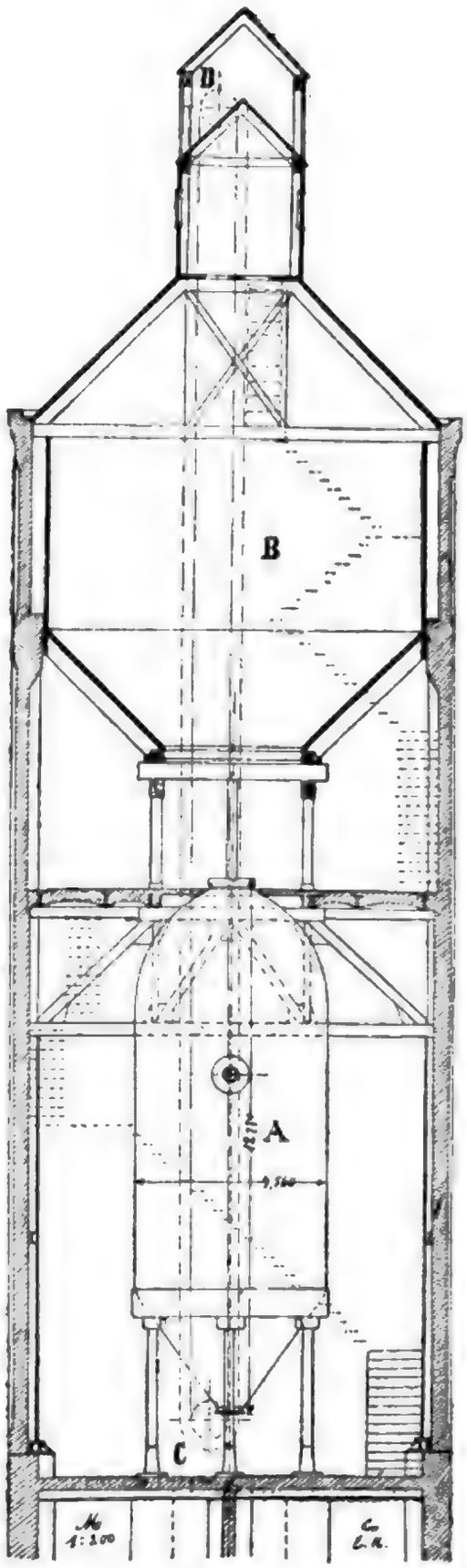


Fig. 184. Amerikanischer Sulfitkocher.

Digitized by Google

ausführen, wenn der obere Boden ähnlich einer Halbkugel, oder besser einer Eispitze entsprechend ausgeführt wird. Fig. 184 zeigt die gebräuchliche Form und Anordnung eines solchen Sulfitkochers.

Nach Patent Meurer wird die Innenfläche des Kochers ganz glatt gehalten; dies ist mit äusseren Laschen und innen versenkten Nieten möglich. Der Bleimantel wird in den Mannlöchern und Stutzenöffnungen 10 mm, im übrigen 5 mm dick gewählt. Die einzelnen Platten werden sorgsam aneinandergelötet. Der Mantel wird durch Brettchen und Spreizen nach einer Säule in der Mittelachse des Kochers hin in seiner Lage festgehalten. Die Mannlöcher und Oeffnungen werden sodann blind verschraubt, der Kocher mit Wasser gefüllt und mittels hydraulischen Drucks auf Dichtheit geprüft. Durch den hydraulischen Druck legen sich die Bleiplatten fest an den Eisenmantel. Nach Ablassen des Ueberdruckes muss, ehe der Wasserinhalt aus einem im Blindflansch des unteren Mannloches oder Stutzens befindlichen Hahn oder Ventil abgelassen wird, das obere Mannloch ganz geöffnet werden, damit keine Luftverdünnung oder Luftleere im vom Blei umschlossenen Raume entsteht. Träte eine solche ein, so würde bei Undichtheiten des Eisenmantels, die nicht ganz zu vermeiden sind, zwischen Eisen- und Bleimantel Luft eintreten und sich Blasen im Bleimantel bilden. Beobachtet man die letzte Vorschrift, so bleibt der Bleimantel dicht gegen den Eisenmantel gepresst. Die Ausmauerung geschieht mit zwei Flachschichten säurefester Ziegel ähnlich Fig. 179 S. 387, mit sich deckenden Fugen von unten an in geeignetem Zementmörtel.

Hierbei wird darauf geachtet, dass zwischen Blei und Steinschicht nur etwa 6 mm Zementmasse liegen, und dass die Fugen möglichst eng gehalten werden. Der bei der Meurer'schen Auskleidung angewendete Mörtel besteht aus Quarzsand und so wenig Zement, dass er mit 34° Bé gekochter Wasserglaslösung den Quarzsand und die Steine eben bindet. Es wird stets nur so viel Mörtel frisch angemacht, als zum satten Einfügen eines Steines nötig ist. Dieses Verfahren hat sich bei dem schnellsetzenden Mörtel gut bewährt.

Die Meurer'sche Auskleidung ist nur etwa 150 mm dick, wird aber als die solideste geschätzt. Wenn auch in der Herstellung teurer, so stellt sie sich im Laufe der Jahre doch billiger als andere ohne Bleilage.

Während des Betriebes wird in Zeiträumen von etwa 8 Wochen das Mauerwerk genau untersucht und in den Fugen ausgebessert oder ganz frisch und sorgsam verstrichen, wenn es sich als nötig erweist.

Nicht so häufig wird das amerikanische Patent Russel ohne Bleimantel Fig. 185 (S. 396) angewendet.

In 48—60 Stunden wird nach Schildes Beschreibung der innere Mantel 100 bis 150 mm dick für einen grossen stehenden Kocher hergestellt, und zwar aus Stampfmasse mit Hilfe von Brettverschalungen, die Ring auf Ring, erst unten kegelförmig I—IV, weiter oben V, VI etc. zylindrisch, ganz oben kalottenförmig in etwa 100—150 mm Entfernung vom Eisenmantel aufeinandergebaut und abgespreizt werden. Nach Einbau je eines Brett-Ringes wird der Zwischenraum mit der Masse vollgestampft; dann wird der zweite Brettring aufgebaut etc. etc. Vorher war unten ein Metallstutzen von 350 mm Durchm. mit seinem Flansch an den Flansch des Kochermantels angeschraubt und zunächst der ringförmige Raum zwischen den Stutzen des Kochers und Metalleinsatzes mit Masse aufgestampft.

Ist die Stampfmasse bis zum höchsten Punkt der Kalotte fertig, so wird die Bretterschalung entfernt und im unteren Konus immer zwei Flachschichten säurefester Steine von unten herauf gemauert, im Zylinder und in der Kalotte können entweder auch 2 Flachschichten über einander, wie für Fig. 185 (rechte Seite) angenommen, oder nur eine Flachschicht angewendet werden; in letzterem Falle

Digitized by Google

wird die Stampfmasse etwa 230 mm dick im Zylinder und in der Kalotte ausgeführt. Masse und Verblendschichten werden zusammengenommen etwa 300 mm dick ausgeführt.

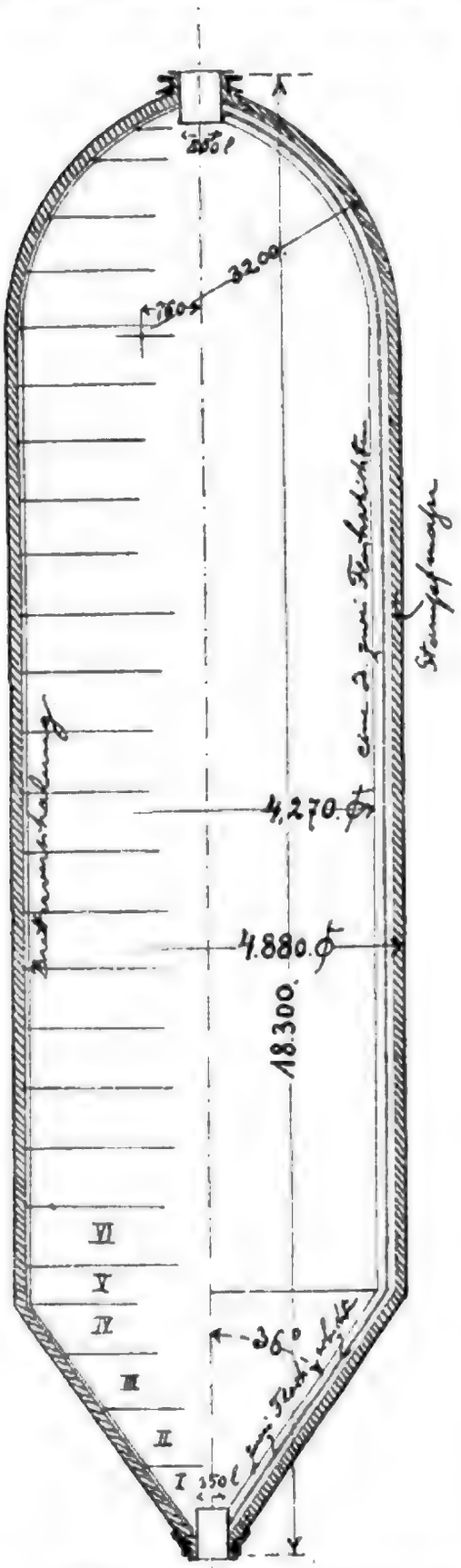


Fig. 185. Grosser stehender amerikanischer Kocher. Ausmauerung: Patent Russel.

Die trockene Masse und der Mörtel bestehen aus:

$^{5}/_{7}$ Raumteilen Schamotte- oder säurebeständigem Steingries,
$^{1}/_{7}$ „ „ Quarz- oder Glasgries,
$^{1}/_{7}$ „ „ Zement.

Die Flüssigkeit zum Anmachen der Masse und des Mörtels besteht bei Russel aus 50 l Wasser, 4 l gekochter 34° Bé Wasserglaslösung.

Das obere Mannloch erhält nach dem Jones-Patent einen Bronzestutzen eingesetzt und angeschraubt, der Ringraum zwischen diesem und dem gusseisernen Mannlochstutzen wird mit Zementmasse ausgegossen.

Die Stutzen oben und unten am Kocher sind aus Gusseisen hergestellt, der obere Mannlochdeckel mit den verschiedenen Rohrstutzen für Ein- und Auslass der Flüssigkeiten und Gase wird am Stutzen mit Klappschrauben festgehalten. Der untere Stutzen (s. Fig. 186) für Verbindung mit der Heiz-, Leer- und Wascheinrichtung ist mit Stiftschrauben oder Einhängeschrauben versehen.

Die **Heiz- und Entleerungseinrichtungen** dieser stehenden Kocher schliessen sich am unteren kegelförmigen Ende, also an den Stutzen Fig. 186 an. Sie bestehen aus

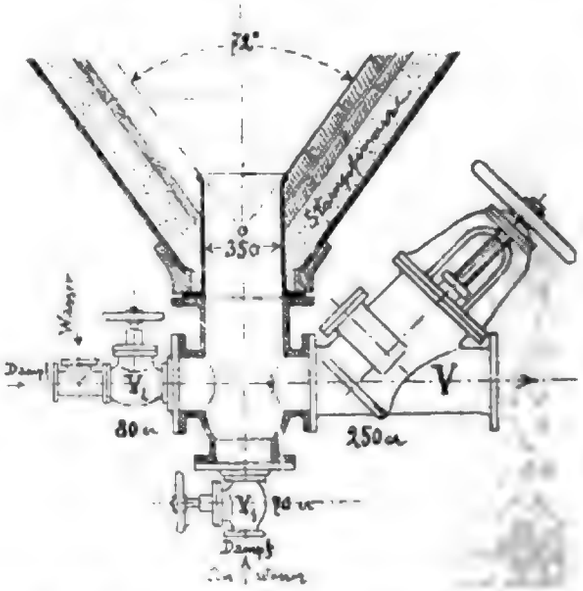


Fig. 186. Heiz-, Leer- und Wascheinrichtung.

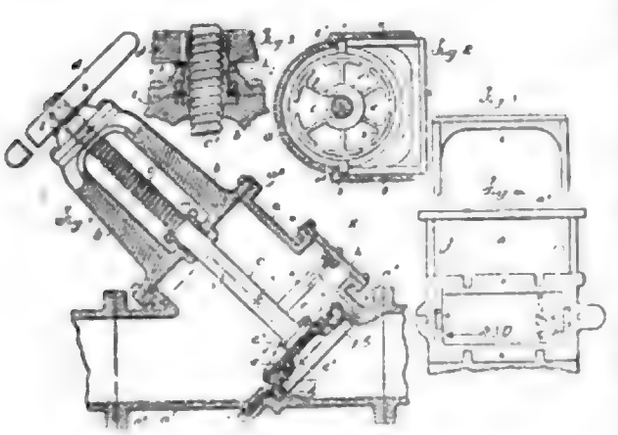
Digitized by Google

einem bronzenen Kreuzstutzen, der rechts ein grosses Abblaseventil V (vergl. Taf. 187), nach unten das Dampf- (resp. Wasser-)einlassventil V_1 von etwa 70 mm l. Durchm., links noch ein Dampfeinlassventil V_2 von etwa 80 mm Durchm. hat. Zum Heizen mit genügenden Dampfmengen wird durch gleichzeitiges Oeffnen von V_1 und V_2 Dampf zugeführt. Die Leerung kann auch durch Einlassen von Dampf durch V_2 beschleunigt werden. Ausserdem kann, wenn nicht alles rein ausgeblasen ist, durch V_2 Wasser eingelassen werden. Kalk und Unreinheiten werden bei V_1 entfernt, nachdem Flansch und Ventil losgeschraubt sind.

In den Wasser- und Dampfzuleitungsröhren für Speisung von V_1 und V_2 sind Rückschlagventile (nicht mitgezeichnet) eingeschaltet.

Auf die Konstruktion des Abstossventils V ist das amerikanische Patent 682838 den Herren Baker & Shevlin erteilt.

Wie aus Taf. 187, Fig. 1 bis 5, ersichtlich, ist das Gehäuse dieses Ventiles mit der Spindel unter 45° gegen die Rohrachse geneigt. Der horizontale Ventilteil (Fig. 1) ist rechts für die ebenfalls unter 45° geneigte Sitzfläche etwas zusammengedrückt. Die zylindrische Wand a des Gehäuses ist zu einer rechteckigen Oeffnung 4 (Fig. 4) mit Flansch für 6 Schrauben versehen. Der Deckel für diesen Flansch (Fig. 5) ist mit Führungsstegen i versehen, welche in Nuten 6 (Fig. 4) geführt werden. Der Ventilsitz ist durch drei Schrauben 3 (Fig. 1) festgehalten und wird durch konische Spitzen dieser Schrauben in den Falz des Gehäuses gepresst. Der Ventilkegel hat eine konische Dichtungsfläche f, er bewegt sich beim Oeffnen und Schliessen mit 2 Stiften e_2 (Fig. 2) gegen zwei Führungsleisten 5 des Gehäuses. Der Ventilkegel, mit seinen Stiften e in richtige Stellung zu den Schlitzen 6 (Fig. 4) gebracht, lässt sich leicht durch die schon erwähnte rechteckige Oeffnung 4 herausnehmen und wieder hineinstecken. Damit sich der Ventilkegel durch die Schraube c^1 (Fig. 3) und die Mutter k bei 7 Atm. Ueberdruck, der im Kocher herrscht, leicht öffnen lasse, ist ein Kugelstützlager im Bügelhals untergebracht, was sich gut bewährt hat.



Taf. 187. Ventil für Zellstoffkocher Amerikanisches Patent Baker und Shevlin.

Die durch die Fig. 185—187 erläuterte Konstruktion und Armierung, sowie Heiz- und Entleerungsweise zeichnen sich gegen die Ritter-Kellner'sche Konstruktion und Arbeitsweise recht vorteilhaft aus.

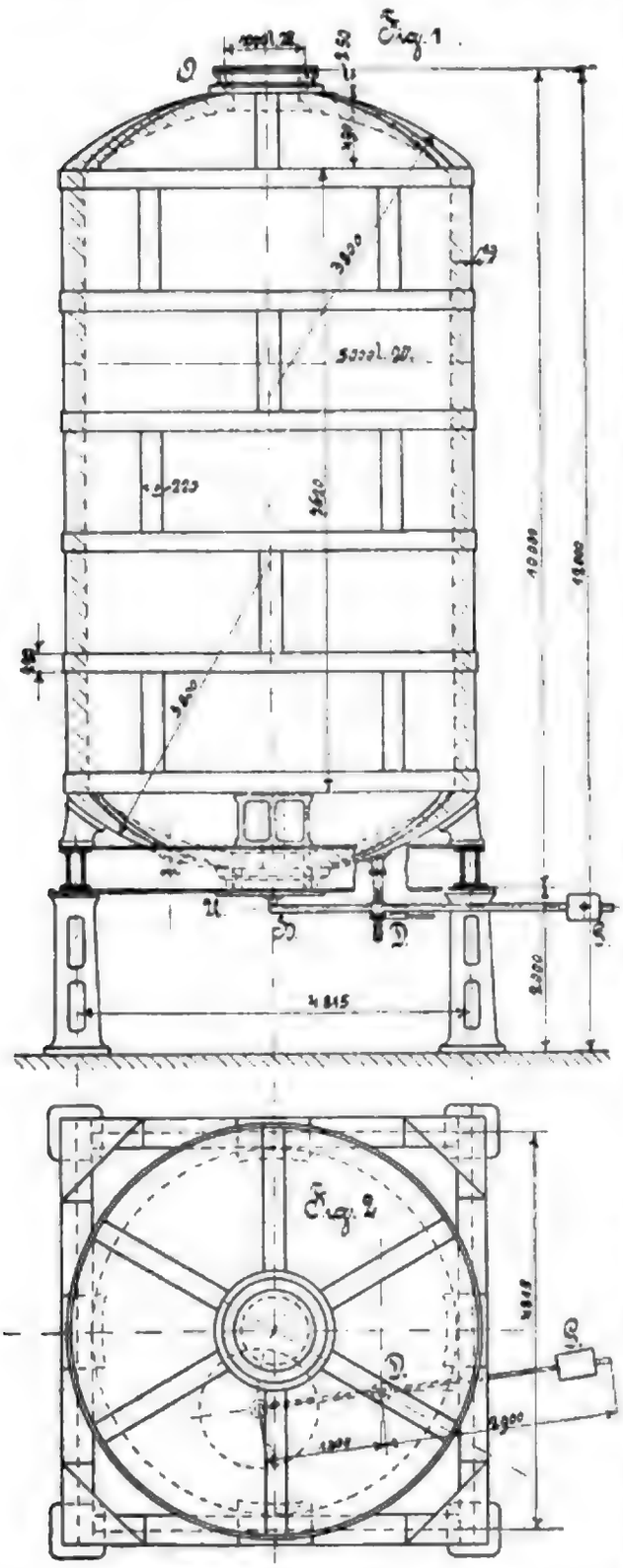
Ritter-Kellner wenden Kocher mit oben und unten gewölbten Böden an. Der untere Boden verlangt etwa in der Höhe des untersten Laschenringes Taf. 188 Fig. 1 einen falschen Boden aus verbleitem Eisenblech mit nötigen verbleiten Trägern. In der Zylinderwand befindet sich seitlich dicht über diesem falschen Boden der Abstossstutzen mit dem Ablassventil, ähnlich dem Taf. 187 dargestellten. Durch einen auf der linken Seite des unteren Bodens Taf. 188, Fig. 1 gezeichneten Stutzen tritt der direkte Heizdampf unter den falschen Boden.

Solche Kocher, wie sie in Deutschland typisch sind und bis in die jüngste Zeit noch gebaut wurden, blasen natürlich den Stoff nicht vollständig ab. Nach jedem Koch muss man das untere Mannloch öffnen, den falschen Boden plattenweise aufheben und die Stoffreste aus dem Kocher spritzen, was sehr zeitraubend ist und Lohnkosten verursacht.

Die Taf. 188 eingezeichnete Trag- und Schwenkeinrichtung für den schweren

Digitized by Google

Kocherdeckel ist für die Reinigungsarbeit erleichternd. Dieser Kocher in den angegebenen Dimensionen hat etwa 1138 cbm



Taf. 188. Ritter-Kellner'Kocher.
1903 von der Germania in Chemnitz ausgeführt.

Füllraum und lässt 10 t tr. ged. Zellstoff pro Koch gewinnen.

Ein anzuerkennender Vorteil des falschen Bodens ist der, dass, wenn man mit kalkreichen Lösungen kocht, sich unter dem falschen Boden der ausgefallene Gips resp. das Monosulfit ansammelt, absitzt und sich nicht mit dem Stoffe mischt, so dass er nach dem Abstossen des Stoffes mit der restlichen Flüssigkeit unten abgelassen werden kann.

Das Fehlen eines falschen Bodens wie bei den amerikanischen Kochern Fig. 185 setzt voraus, dass für Erhalt eines gipsfreien Stoffes eine kalkarme und gipsfreie Kochlösung verwendet wird; diese ist übrigens zum Gelingen des glatten Abstosses des Stoffes auch durchaus nötig.

Der glatte Abstoss des Stoffes setzt ferner die richtige Konizität des unteren Endes der stehenden Kocher voraus. Nach den mir von Herrn Schilde frdl. zur Verfügung gestellten Original-Zeichnungen hat sich ein Winkel der Neigungslinien des unteren Konus von etwa 70—72° bewährt

Uebrigens wenden andere amerikanische Kochererbauer auch gewölbte untere Enden an, wobei ein Wölbungsradius gleich dem Durchmesser des Zylinders gewählt wird. Das untere Ende ist dann spitzer vorlaufend als das obere der vorstehenden Figur 185, S. 396.

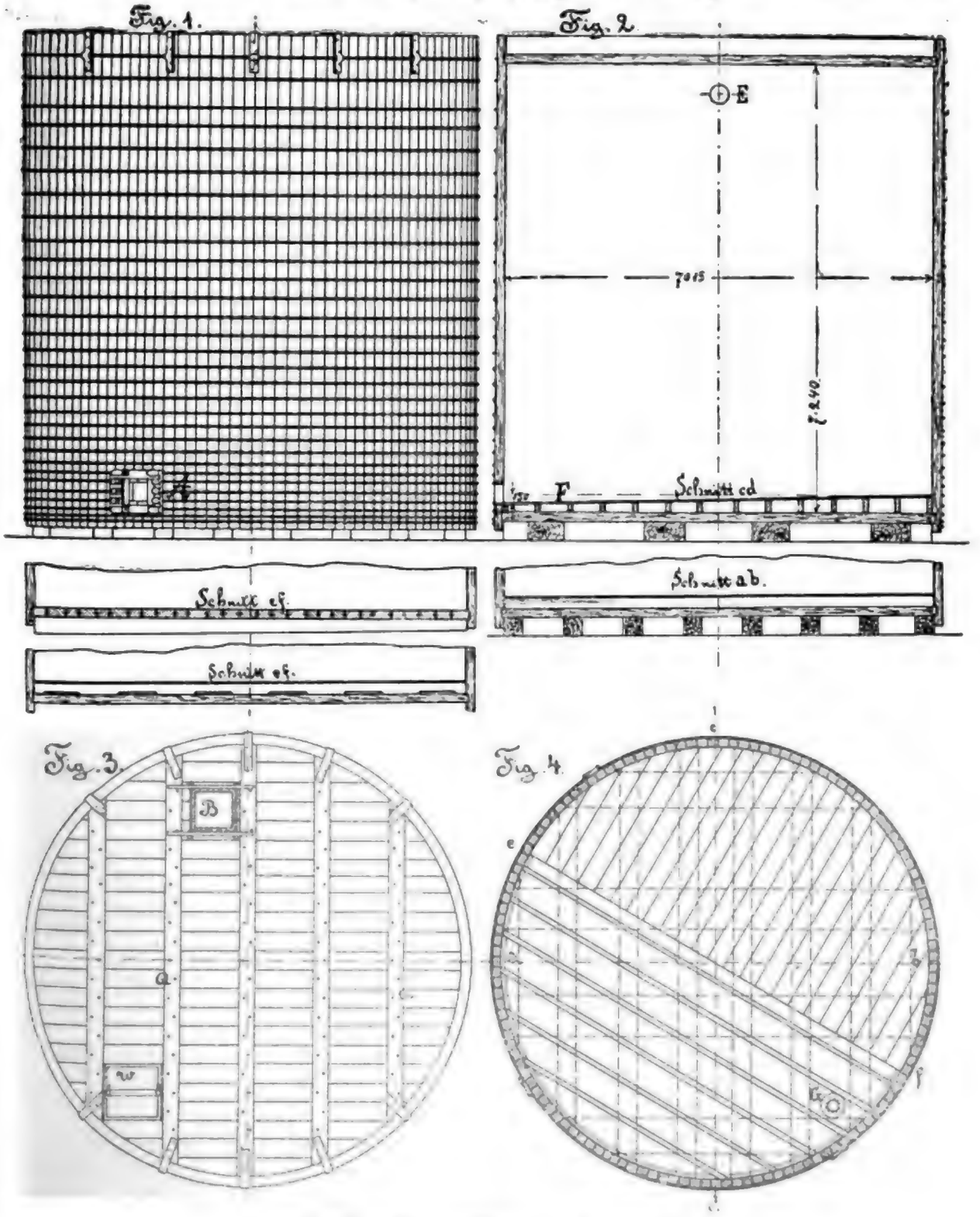
Stoffaufnahme- und Waschbehälter oder Abblasebottiche.

Das schon mehrfach hervorgehobene Abstossen des Stoffes in einen Nebenbehälter ist von Ritter-Kellner sehr abweichend von der Mitscherlich'schen Arbeitsmethode und bedeutende Vorteile in sich schliessend in die Sulfitzellstofffabrikation eingeführt worden. Waldhof und andere auch nach Ritter-Kellner arbeitende Fabriken haben vor den Amerikanern diese Einrichtungen benutzt. Wie bei den Natronkochern S. 377 etc. gezeigt, ist diese Einrichtung und Arbeitsweise wohl in Skandinavien aufgekommen und für Natronzellstoffgewinnung mehrfach in Schweden und bei uns, in Amerika jetzt allgemein eingeführt.

Digitized by Google

Das Abstossen des Stoffes in Nebenbehälter hat nicht nur den Vorteil grosser Zeit- und Lohnersparnis, sondern, da hierin auch das Waschen des Stoffes mit kalten Flüssigkeiten vor sich geht, bedeutet das eine vorteilhafte Schonung der kostbaren Sulfitkocherauskleidungen, die bei starken und wiederholten Temperaturwechseln naturgemäss stark leiden müssen.

Es ist ferner hervorzuheben, dass der Stoff infolge der Druckdifferenz im Kocher und Ausblasebottich ein Zersprengen der noch lose verbundenen Holzgewebebrocken ermöglicht wird. Die Wirkung des Zersprengens des Holzgewebes darf sich frei-

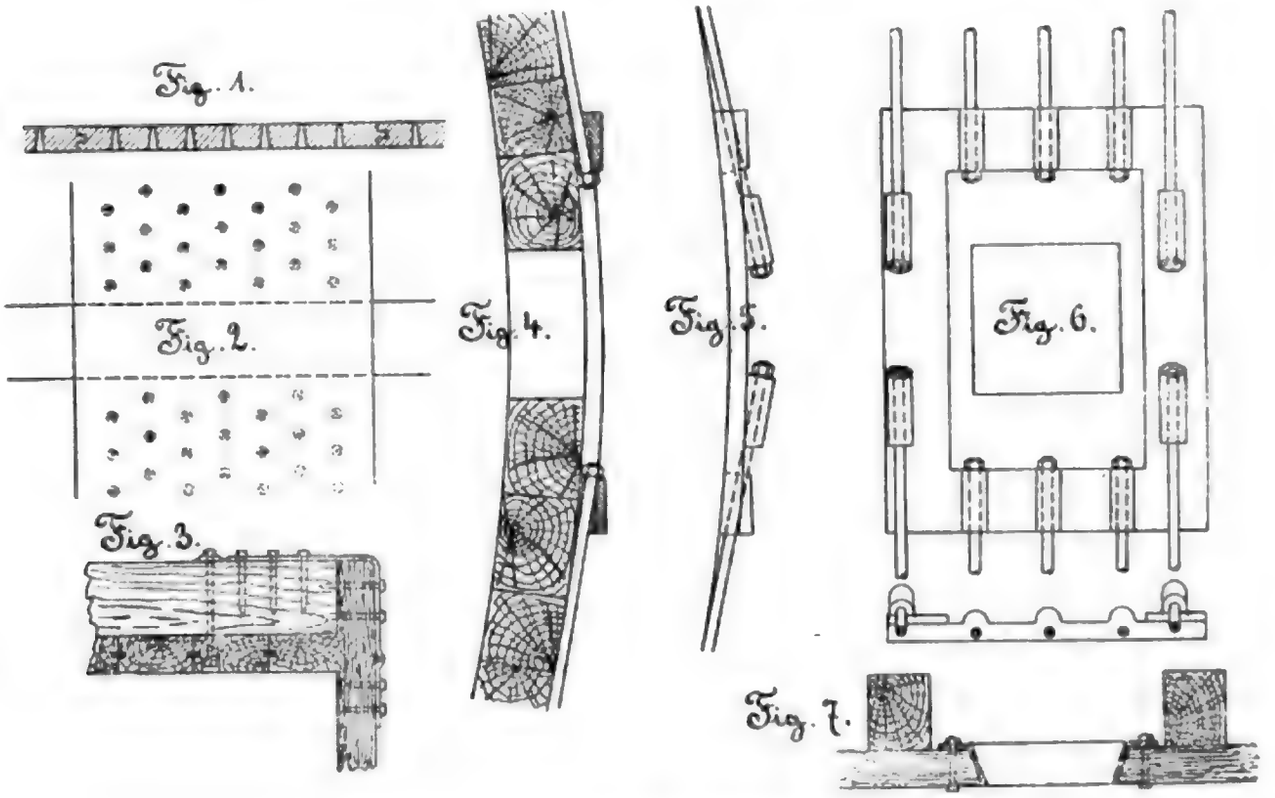


Taf. 189. Abblasebottich nach F. Schilde.

lich nicht so stark äussern, dass auch die Aststücke zerrissen werden, weil dadurch der Stoff braune Splitter enthalten würde.

Taf. 189 gibt ein Bild der von F. Schilde 1898 in Amerika ausgeführten Abblasebottiche; sie sind zur Aufnahme von einer, oder im Notfalle auch von zwei Kochungen Sulfitstoff (9250 kg resp. 18500 kg) bestimmt und haben 7,015 m l Durchm., 7,24 m mittl. Höhe. Ihr Inhalt berechnet sich auf rund 280 cbm, während der Füllraum der Kocher je 133 cbm beträgt. Das Aufeinanderblasen zweier Kochungen im regulären Betriebe ist zwar durchaus zu vermeiden, da die zuerst abgeblasene Kochung durch die Lauge der zweiten Kochung wieder verunreinigt wird, aber es ist gut, diese Möglichkeit nicht auszuschliessen und die Bottiche gross genug zu machen, damit sie in einem solchen Falle nicht platzen.

Einzelheiten der Konstruktion sind Fig. 1 in der Ansicht, Fig. 2 im Längschnitt, Fig. 3 im Grundriss und Fig. 4 im Querschnitt dargestellt. Die Dauben sind 15 cm dick, sie sind mit 30 Rundeisen von 2 cm Durchm. gebunden, Boden und Decke sind ebenfalls 15 cm stark. Aus den Schnitten a b und c d ersieht man deutlich, dass der Boden mit 8 Balken und 4 quer dazu unterlegten breiten Hölzern sehr solide unterlegt ist. Die Bohlendecke ist mit 5 Querbalken Q verstärkt. Nahe der Decke ist ein Loch E Fig. 2 zum Durchstecken des 25cm l. Durchm. Einblaserohres für den Kocherstoff. Unten bei A Fig. 1 ist das Auswasch- resp. Abflussloch für den Stoff. F Fig. 2 ist ein falscher Boden aus 8 cm dicken Brettern, der 15 cm Neigung hat und durch Latten entsprechend unterstützt ist. Im festen Boden unterhalb des falschen Bodens F ist ein Ablassventil G von 20 cm Durchm. Fig. 4 für das Waschwasser angebracht. In den Deckenbohlen befinden sich ein verschliessbares Waschloch W Fig. 3 und ein weiteres vierkantiges Loch B Fig 3 für den Abzugsschlot zum Entlüften des Bottichs. Das Waschloch W kann auch in dem zylindrischen Teil so nahe als möglich der Decke und wie A angeordnet werden, es dient zum Auswaschen des reingewaschenen Stoffinhaltes nach Oeffnen von A.



Taf. 190. Details zum Abblasebottich.

Digitized by Google

Taf. 190 gibt noch sich selbst erklärende Details des Ausblasebottichs in grösserem Massstabe. Fig 1 und 2 geben die Verbindung der 8 cm starken Bretter des falschen Bodens, die konischen Löcherreihen in 4 cm Entfernung. Die eingebrannten Löcher haben oben 5 mm Durchm und erweitern sich nach unten auf 10 mm. Dieser falsche Boden kann noch mit losem Gewebe überdeckt werden, damit der Stoffverlust verringert wird. Fig. 3 gibt die Versteifung der Decke wieder. Fig. 4, 5 und 6 zeigen die Armierung des Auslaufloches A, Fig 7 das Waschloch W.

Die Zusammenarbeit des Ausblasebottichs mit dem Zellstoffkocher wird in nachfolgender Skizze Fig. 191 verdeutlicht.

H ist der Holzraum, der Länge des Gebäudes nach angeordnet. (Es stehen 3—6 solcher Riesenkocher in einer Reihe nebeneinander in etwa 8 m Entfernung von Mitte zu Mitte, so dass oben ein sehr grosser Holzraum gebildet wird.) Um den durch Bretter gebildeten Holzkasten herum ist hinreichender Durchlass für Abzug des beim Oeffnen des oberen Mannlochs entweichenden Dampfes, der durch die Lüftungshaube G ins Freie tritt K ist der Kocher, der nach dieser Skizze von 8 Säulen getragen wird. Unten befindet

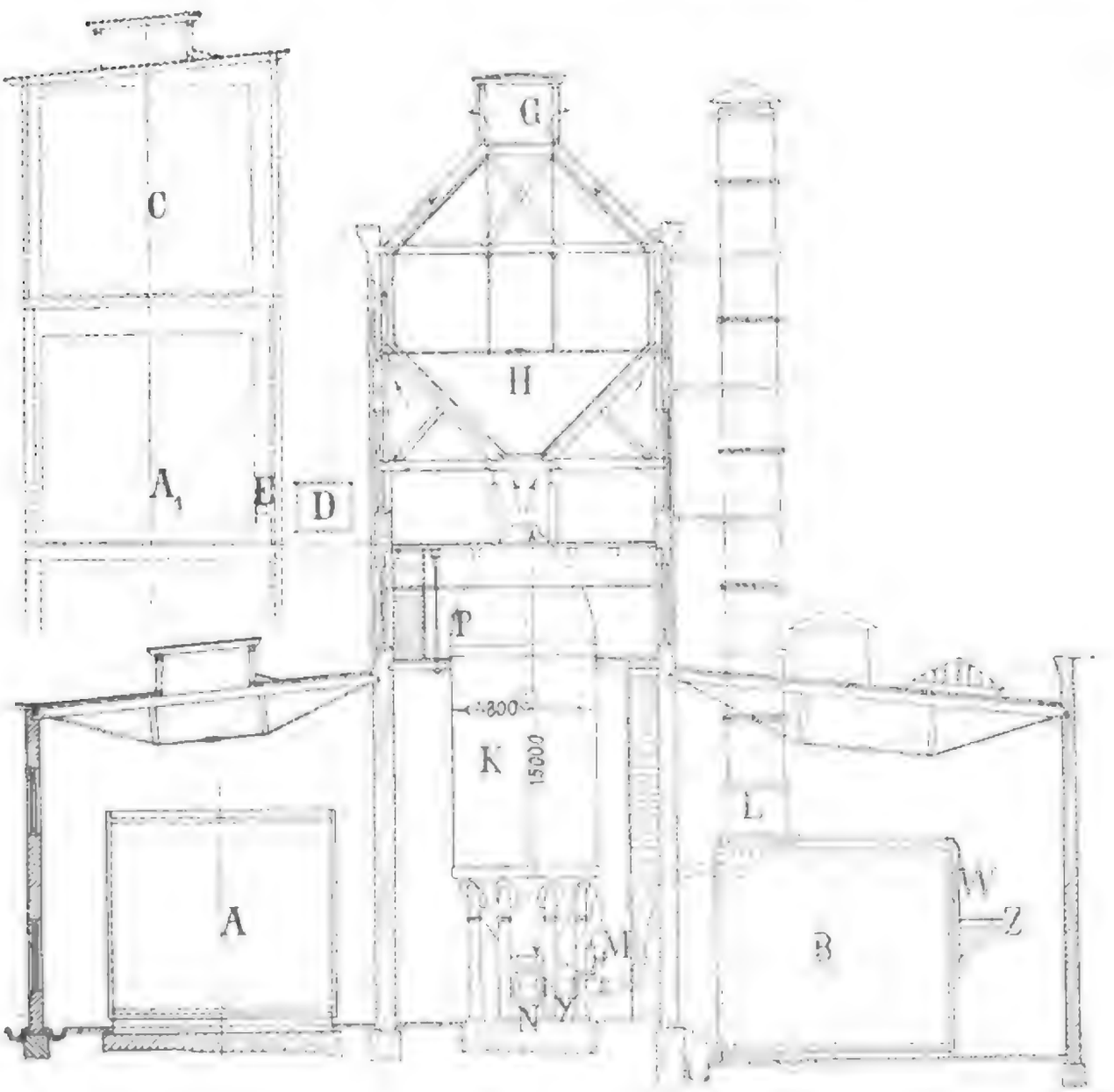


Fig. 191. Amerikanische Sulfitstoffkocherei.

Digitized

sich der Fig. 186 verdeutlichte Stutzen N, an ihn schliesst das Entleerungsventil V an. M bedeutet eine Meurer'sche Mischeinrichtung des unter etwa 7 Atm. abströmenden Kocherinhaltes mit kaltem Wasser. Herr Schilde gibt an, dass bei 250 mm Durchm. des Ventiles V die Mischeinrichtung M durch ein 200 mm Durchm. Wasserrohr mit einem Wasserdruck von etwa 2,8 m Wassersäulenhöhe (das Wasser kommt aus dem hoch gestellten Wasserbassin C mit etwa 28 m hohem Wassersäulendruck, oder es wird durch eine entsprechend starke Pumpe mit ähnlichem Druck nach M eingetrieben) gespeist wird. Hat man eine solche Mischvorrichtung, so tritt der Stoff verhältnismässig ruhig nach dem Blasebottich B über und reisst bei einer l. Weite von 0,6 × 0,6 m des Schlotes L keinen Stoff und kein Abgas zur oberen Mündung mit heraus, auch wird der Stoff im Mischer M durch das kalte Wasser soweit gekühlt, dass harte Aeste und Stoffstücke in B nicht zu vielen Splittern zerrissen werden. Entbehrt man der Mischeinrichtung, so muss der Abzugsschlot L mindestens 0,9 × 0,9 m l. weit sein, auch muss, wie das in Deutschland wohl meist geschieht, von 7 Atm. auf etwa 4—2 Atm. abgegast werden, ehe man abstösst. Es wird aber dann immer noch ein Hinaufreissen von Stoff in den Schlot und ein Abzug von etwas Gas durch den weiten Schlot eintreten, ebenso wird das Zerreissen der mittelharten Stücke nicht ganz ausbleiben.

Um Verschmutzungen des frischen Stoffes durch alten im Schlot angetrockneten Stoff zu vermeiden, werden die Wände des Schlotes durch Spritzrohrwasserstrahlen stets rein erhalten.

Am Kocher K ist mit P die Stelle bezeichnet, wo ein Probeloch zur Entnahme von Kochlösung angebracht wird. Was die Vorratsbottiche für frische Kochlösungen anlangt, so können dieselben zu ebener Erde wie A stehen. Schilde empfiehlt aber, diese Bottiche, je für 2 Füllungen gross gerechnet, so hoch wie A_1 zu plazieren, so dass man die Lösung für die Kochung durch das Mannloch einfliessen lassen kann. Im ersteren Falle, wo Bottich A die Kochlösung enthält, muss nämlich für schnelle Füllung eine starke Pumpe in Tätigkeit gesetzt werden, mit der während der Arbeit etwas passieren kann, oder die auch wohl mal repariert werden muss, wodurch Verzögerungen entstehen, die vermieden werden, wenn man die Vorratsbottiche wie A_1 hoch stellt.

Am Blasebottich B Fig. 191 ist entgegen der Anordnung Taf. 189 Fig 3 das Auswaschloch W seitlich statt im oberen Deckel angeordnet; es ist dann nötig, eine Bank Z am Bottich zu befestigen, auf der der Bedienungsmann stehend mit dem Wasserschlauch, in welchem ein Wasserdruck von 3—4 Atm herrschen muss, nachhelfen und ausspritzen kann.

Herr F. Schilde bemerkt nach Vorlage umstehenden Bildes, Fig. 191, dass es vorteilhafter sei, den Bottich A_1 $^1/_2$ m höher anzuordnen, damit die Kochlösung bis nahezu auf den Boden ablaufen könne.

Wiedergewinnungs-Einrichtungen der schwefligen Säure aus den Kochlaugen.

Schon Tilghman hat in seinem englischen Patent von 1866 (man vergl. Geschichte vorn S. 14) hervorgehoben, dass ein Teil der schwefligen Säure aus den Kocherabgasen durch Absorption in kaltem Wasser eines Kondensators für Herstellung frischer Kochlösungen nutzbar zu machen sei.

Die nach Mitscherlich arbeitenden Fabriken kühlten die Abtreibgase der Kocher in einer Kühlschlange und machten sowohl das gewonnene Kondensat, als auch die gasförmig bleibende schweflige Säure durch Absorption in einem sog. Abtreibturm (wie der S 313 beschriebene Mitscherlichturm mit Kalkstein beschickt) wieder nutzbar. Die so gewonnenen Lösungen wurden mit der frisch gewonnenen vermischt.

Dr. C. Kellner benutzte eine ausreichend grosse Kondensationseinrichtung (Kühlschlange), um die Abtreibgase der Kocher

Digitized by Google

als wässerige schweflige Säure, später auch die austretenden Kochlösungen, genügend gekühlt, erst in die Frischlösungen, nach hinreichender Erschöpfung letztere in den Ablauf überführen zu können.

Dr. Kellner hat übrigens in den 1890er Jahren das amerikan. Patent No. 542 932 und die österr. Patente 83 685 und 56 889 auf eine neue Einrichtung genommen, die Kochlösung (anstatt kalt) bis über Siedehitze in einem besonderen Erhitzer oder Laugenspanner erwärmt in den Kocher zu drücken; dabei soll sich das sonst im Kocher ausscheidende Monosulfit schon in diesem Nebenapparate absetzen. Die bei der Erhitzung der Lösung frei werdende SO_2 wird wie oben in einer besonderen Kühlschlange kondensiert und die so gewonnene wässerige SO_2 dient vor Einfüllung einer neuen kalten Lösung in den Laugenspanner zum Auflösen des bei der früheren Erhitzung in demselben ausgefällten Monosulfites. Auf diese Weise will Kellner eine kalkärmere, SO_2reichere Lösung, Kalk- und SO_2-Ersparnis und reineren Zellstoff erzielen.

Der Laugenspanner besteht aus einem entsprechend grossen, ausgebleiten stehenden Kessel mit einer Heizschlange und einem Rührwerk. Es schliessen sich Gas- und Laugen-, Ein- und Ausgangsventile daran, ausserdem gehört dazu die Kondensationseinrichtung mit Kühlschlange für Gewinnung der wässerigen SO_2*).

Eine andere seit Ende der 80er Jahre (von Ritter-Kellner) eingeführte Nebeneinrichtung zu den vertikalen Sulfitkochern verdankt ihre Entstehung dem Umstande, dass man auch bei direkt mit Dampf geheizten Kochern den früher nicht ganz gefüllten inneren Raum fast ganz mit Holzspänen füllen wollte; dadurch war man gezwungen, auch das Kochlösungsquantum zu vermehren, d. h., den von Flüssigkeit freien Raum zu verkleinern. Durch Kondensation des Heizdampfes war dieser freie Raum bald von Flüssigkeit erfüllt, es wurde notwendig, den Gasen und schliesslich den Kochflüssigkeiten oben am Kocher Austritt zu verschaffen. Dies wurde durch Anbringen eines zylindrischen ausgebleiten Nebengefässes eines sog. Kondensators ermöglicht, das mit dem Mannlochstutzen des Kochers durch ein Uebergangsrohr in Verbindung stand. Stieg die Flüssigkeit und damit der Druck im Kocher über ein gewisses Maximum, so konnte man das Gas und später auch von der überschüssigen Flüssigkeit aus dem Kocher in das Nebengefäss übertreten lassen. Von diesem Gefäss wurde das Gas resp. die Flüssigkeit durch eine Kühlschlange geleitet und dann in die Vorratsbottiche für Frischlösung zurückgeführt. Ein Uebelstand bei dieser Einrichtung war, dass diese auch noch benutzt werden musste, wenn die Kochflüssigkeit schon stark erschöpft war.

Diese nur für das erste Abtreiben von Gasen und wenig erschöpfte Lösungen geeignete Einrichtung hatte nun aber gezeigt, dass die frischen Lösungen bei geschlossenen Gefässen in höherem Masse aufnahmefähig für freie SO_2 seien, als man früher annahm, auch dann noch, wenn sie durch den immer noch warmen Lösungszufluss mit erwärmt wurden. Man erzielte den dreifachen Vorteil, SO_2 zurückzugewinnen, SO_2-reichere Lösungen zu erhalten und einen Teil der zum Kochen erforderlichen Wärme in den frischen Kochlösungen aufspeichern d. h. wiedergewinnen zu können.

Ob Ritter-Kellner das Nebengefäss zu den Kochern, den sog. Kondensator, auch in anderer Weise anwandten, ist dem Verfasser nicht bekannt.

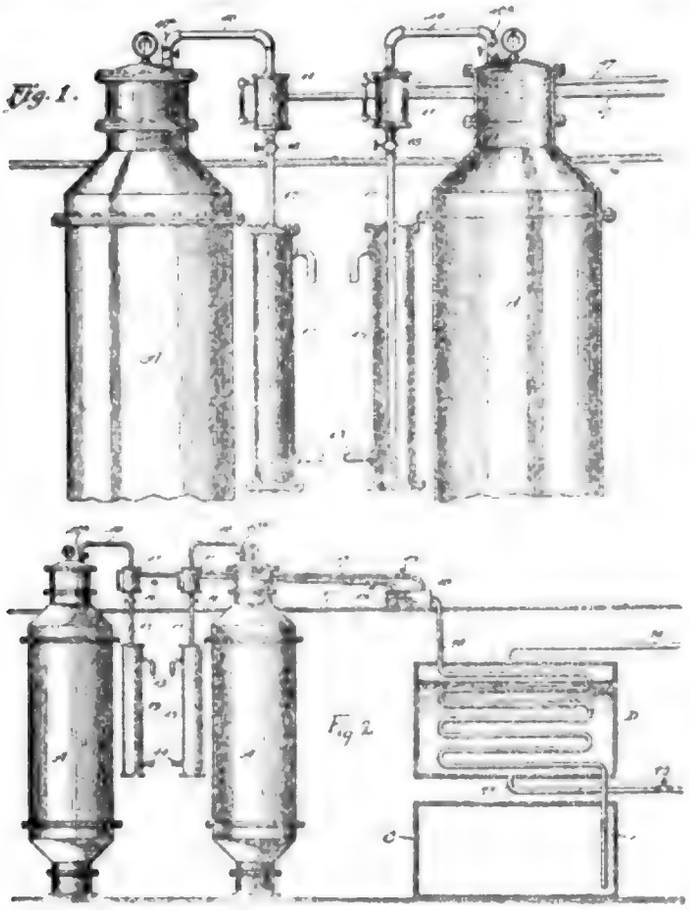
Nelson C. Hodgkins zu Augusta, Me., nahm im Jahre 1901 das amerik. Patent No. 669 748 auf die Verwendung des Ritter-Kellner'schen Nebengefässes als Gasscheider oder Separator. Taf. 192 Fig. 1 und 2 umstehender Seite verdeutlichen diese Einrichtung.

Der Kocher A ist fast vollständig mit Holzspänen und Lösung gefüllt, bei 49° C. wird Hahn 10a geöffnet, das Rohr 10

*) Es ist dem Verfasser nicht bekannt, ob der Laugenspanner sich dauernd Eingang verschafft hat.

Digitized by Google

führt die nicht im Kocher Platz habenden Flüssigkeiten nach dem Nebengefäss oder Separator 11, an welchem zunächst das



Taf. 192. N. C. Hodgkins Separator.

untere Ventil 16 geschlossen ist. 11 füllt sich mit Lösung, dann geht letztere durch Rohr 17, Kasten 18, Rohr 20 in den Kühler B, um in dem Frischlösungs-Vorratsbottich etwa 20° C. warm Aufnahme zu finden. Zeigt sich am Wasserstande des Separators 11 eine rote Färbung der Flüssigkeit, so wird das Ventil 16 geöffnet. Die vom Kocher in den Separator übertretende Flüssigkeit fällt durch das Rohr 12 nach unten in das durch 14 mit kaltem Wasser gespeiste Mantelrohr 13, aus dem es oben durch den Stutzen mit dem Kühlwasser austritt. Durch Kühlung der Ablauge im Rohr 12 werden noch grössere oder geringere Mengen schwefliger Säure frei, passieren den Separator und die Rohrleitung 17, 18, 20 und die Kühlschlange in B und treten als wässerige SO_2 oder als SO_2-Gas in den Vorratsbottich C.

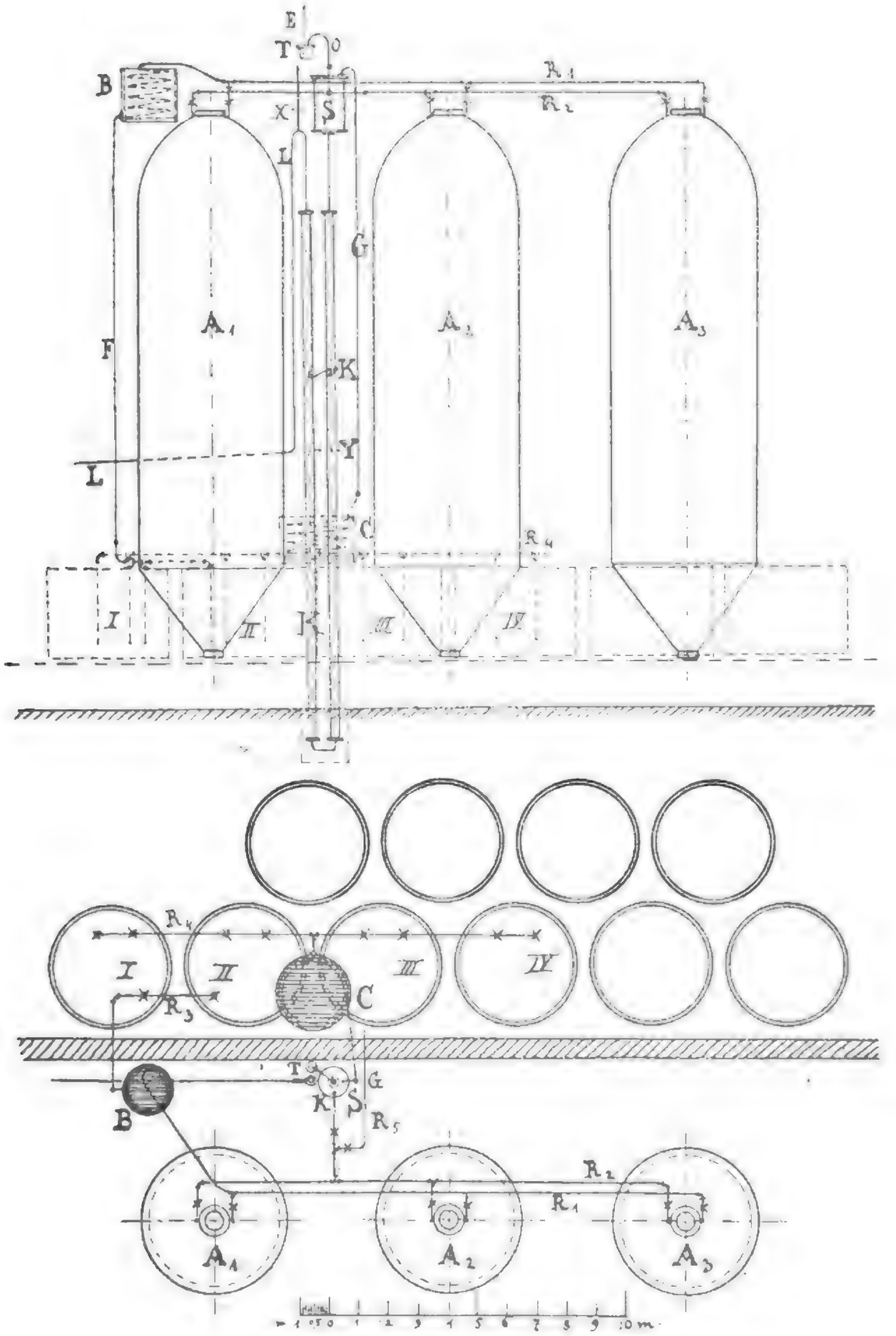
Dasselbe Bestreben, nur wenig erschöpfte Kochlösungen, nicht aber stark erschöpfte in die frischen Kochlösungen zurückzuleiten, führten ferner in Amerika dazu, die überschüssigen Gase und Lösungen durch zwei getrennte Abstossrohrleitungen abzuführen.

Bis zu 110° C Temperatur im Kocher führt man den Gas- und Lösungsüberschuss mittels der einen Leitung durch eine Kühlschlange mässig gekühlt, direkt in die geschlossenen Frischlösungsbottiche, dann benutzt man die zweite Leitung und schickt die ziemlich erschöpfte Lösung in einen oben beschriebenen Separator, wo aus der Ablauge die freie SO_2 fast vollständig austritt. Die SO_2 enthaltenden Gase passieren einen anderen Kühlapparat und deren Kondensat wird ebenfalls in die Frischlaugenbottiche abgeführt. Die Abtrennung der SO_2 von den stärker erschöpften Ablaugen wird nach Dr. Drewsen'schem Patent durch Passieren eines U-Rohres mit Wasserkühlung wesentlich unterstützt.

Bei den amerikanischen Sulfitkochern ist nach vorliegenden Zeichnungen vielfach das Abstossen der Schwefligsäure und Lösungen folgendermassen eingerichtet:

Taf. 193 zeigt drei stehende Kocher A_1 A_2 A_3 4,88 m Durchm. 18,3 m hoch, also nach früher Gesagtem für 14,5 t (à 1000 kg) Stoffgewinnung, ausgestattet mit 2 Kühlbottichen B 1,7 m Durchm., 2 m hoch und C 2,4 m Durchm. 1,5 m hoch. Es sind 2 Abstossleitungen vorhanden. R_1 führt Gase, event. auch Lösungen durch die Kühlschlange des Bottichs B, das Kondensat oder die gekühlte Lösung gelangt durch das Fallrohr F und R_2 in die Lösung der Vorratsbottiche I und II. Diese Abstossleitung bleibt in Tätigkeit, bis die Temperatur des Kocherinnern auf 110° C gestiegen ist, dann wird sie geschlossen und R_2 wird geöffnet und zwar nach dem Separator S hin

Digitized by Google



Taf. 193 Amerikanische Sulfitkocherei 1900.

Digitized by Google

Der Separator S besteht aus einem eisernen, innen bleiverkleideten Zylinder etwa 1 m l. Durchm., 1,7 m hoch; derselbe besitzt einen (in der Zeichnung weggelassenen) Wasserstand, um erkennen zu lassen, ob Flüssigkeit oder Gas sich im Separator befindet. Durch die Rohrleitung R_2 steht der Separator S mit den Kochern in Verbindung. Durch ein weiteres Krümmerrohr O ist der Separator mit einem Reguliertopf T verbunden, durch Rohr G wird das im Separator aus den Ablaugen frei werdende Gas nach der Kühlschlange C geleitet. Der ebenfalls mit einem Wasserstand (in der Zeichnung weggelassen) versehene Reguliertopf T ist mit Wasser gefüllt und hat ein durch den Deckel bis auf den Boden reichendes Standrohr E von 6 bis 12 m Höhe und 13 mm l. Durchm. Bei oft bis zu 1 Atm. Ueberdruck auftretendem Druck im Separator wird das Wasser des Topfes in das Standrohr getrieben; bei eintretender Saugung (etwa bei plötzlichem Abstellen des Zuflussrohres R_2 von den Kochern her) würde durch die Schlange C und Rohr G Frischlösung aus den Bottichen I, II, III und IV in den Separator treten können, wenn nicht die Wassersäule in E sofort in den Topf T zurückfiele und Luft durch E, T, O in den Separator träte, wodurch die Saugung aufhört. Am Boden des Separators ist der eine Zweig des kommunizierenden Kühlrohres K angeschlossen.

Für den Fall des Abtreibens aus dem Kocher geht das Gas durch das Rohr G ab, wird in einer Schlange des Bottichs C gekühlt und durch Rohrleitung R_4 nach den Anreicherungsbottichen I II III und IV geführt und hier oder schon in der Schlange kondensiert.

Die fast erschöpfte Kochlösung wird nach Drewsens Patent durch ein kommunizierendes Rohrsystem K mit Wasserkühlung getrieben, gibt dabei noch weitere SO_2 ab und fliesst als erschöpfte Ablauge durch das Rohr L und durch die Schleuse fort. In dem Rohrsystem K entsteht eine dem Druck im Separator entsprechende Niveaudifferenz X Y, gleichzeitig ist ein Siphonverschluss durch dasselbe gebildet, welches ein Entweichen von SO_2 durch das Abflussrohr L unmöglich macht.

R_5 im Grundriss gibt noch ein Rohr an, welches aus der Rohrleitung R_2 Gase direkt ins Freie treten lassen kann, etwa den letzten Dampf nach Abstossen des Kocherinhaltes durch das untere Mannloch.

Es ist selbstverständlich, dass die Bottiche B und C, sowie das Kühlsystem K mit kaltem Wasser aus der Fabrikwasserleitung gespeist werden müssen. Der Deutlichkeit wegen ist diese Wasserleitung auf Taf. 192 weggelassen.

In Fabriken, welche Kalkmilch zur Herstellung der Sulfitlösungen verwenden, ist das Wiedergewinnen der schwefligen Säure immer erleichtert, indem man, wie dies schon vorn S. 232 linke Spalte von Moldaumühl berichtet war*), alle wässerige schweflige Säure und alle noch nicht absorbierten SO_2 enthaltenden Gase in die wenig angereicherten Kalkmilchbottiche leiten kann; hier wird die SO_2 begierig aufgenommen.

Wenn in einem Fabrikbetriebe dafür gesorgt wird, dass sämtliche erhaltbare SO_2 zurückgewonnen wird derart, dass sie gleich wieder in die Frischlösungen zurückwandert, und dass die Wärme der Kocherabtreibungen in denkbar grössten Mengen in den Lösungen verbleibt, oder durch Verwendung der Kühlwässer in der Fabrikation nutzbar gemacht wird, so nähert man sich dadurch einem Idealzustande in diesen Richtungen, wie er den alten Anlagen nicht eigen war.

Drehkocher.

Der Papiermeister Flodquist in Mölndal bei Gotenburg hat den liegenden zylindrischen, mittels Schnecke und Schneckenrad drehbaren Kocher mit innerem Bleimantel in die Sulfitzellstoffindustrie Schwedens und des Auslandes s. Z. mit Erfolg eingeführt, doch ist man von diesem

*) Auch S. 337 und 340 war bereits über Wiedergewinnung der SO_2 die Rede.

Digitized by Google

Kochersystem, welches auch nach dem amerikanischen Patent 525540 mit äusserer Heissluftheizung ausgestattet werden sollte, wohl abgekommen.

Zu den Drehkochern zählen auch die liegenden

Drehkocher mit Schutzkruste und Mantelheizung.

Etwa 1887 kam der Chemiker und Sulfitstofffabrikant Hermann Brüngger in Cunnersdorf (Schlesien) auf den genialen Gedanken, die Eigenschaft der Sulfitlösungen, sich auf den Flächen der Heizrohre als solide Kruste*) niederzuschlagen, zur Bildung eines inneren Schutzes eiserner Kocherplatten auszunutzen. Dr. Salomon und H. Brüngger nahmen am 7. Novbr. 1888 das D. R. P. 50789**) und brachten im Laufe der nächsten Jahre an ihrem Wirkungskreise, Zellstofffabrik Cunnersdorf, 7 Drehkocher mit dieser Schutzkruste in Betrieb. Kommerzienrat M. Behrend stellte in Hammermühle 1889, 1892 und 1894 je einen dieser Drehkocher, den letzten für 60 cbm Füllraum, auf. Um 1890 baute H. Brüngger eine Zellulosefabrik in Josefihütte (Böhmen) mit 4 dergleichen Kochern von je 50 cbm Füllraum. In Amerika, Norwegen etc. kamen weitere noch grössere Kocher in Betrieb.

Die Bildung der Kruste geschieht bei den sich drehenden horizontalen Kochern so, dass bei Erwärmung auf etwa 130° C und bei Benetzung der inneren Kocherwand mit Calciumbisulfitlösung anhaftende Flüssigkeitsschichten letzterer zersetzt werden, es bildet sich Wasserdampf und schweflige Säure, und eine dünne Schicht Calciummonosulfit trocknet auf der Eisenoberfläche fest. Diese Schicht verdickt sich bei fortgesetzter Drehung allmählich auf 1½ bis 2 mm, sie ist ursprünglich wohl in der Hauptsache Calciummonosulfit ($CaSO_3$), welches nach und nach in der Wärme und in zeitweiser Berührung mit dem Sauerstoff der Luft zu Calciumsulfat ($CaSO_4$) oxydiert, schliesslich bleiben, wie

*) Man vergleiche die Zusammensetzung einer solchen Kruste S. 388, rechte Spalte, unten.

**) Dr. jur. Ferdinand Salomon in Berlin und Hermann Brüngger in Cunnersdorf.

Eiserne oder stählerne Sulfitkocher mit innerer Schutzkruste.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 7. November 1888 ab.

Patentnummer 50789. Klasse 55.

Bisher waren nur solche Sulfitzellulosekocher gebräuchlich, deren innere Wand mit einer Verbleiung oder einer Art von Ausmauerung versehen war, um die schädliche Wirkung der Kochlauge auf den metallenen Körper der Kocher zu verhindern. Bei vorliegender Erfindung ist ein Mittel angewendet, diese schädliche Wirkung zu beseitigen, indem die nackten Metallflächen mit einer Kruste von Salzen versehen werden. Erhitzt man nämlich die Wände des Kochapparates genügend hoch, etwa auf 180°, und bringt dieselben dann mit Sulfitlauge oder Gipslösung in Verbindung, so gerät die Flüssigkeit an den Berührungsstellen mit den heissen Wandungen ins Sieden und scheidet eine feste, dichte, dauernd haltbare Kruste ab.

Bei rotierenden eisernen oder stählernen Kochern stellt man zweckmässig sämtliche durch Ueberzug zu schützenden Teile doppelwandig her, damit vermittelst des dadurch geschaffenen Zwischenraumes die Heizung dieser Teile bewirkt werden kann. Einfachwandige rotierende Kocher können aber auch mit einer Ummantelung von Mauerwerk versehen werden. Die Erhitzung des Kochermantels geschieht dann durch heisse Gase (Feuergase, heisse Luft), welche in den Zwischenraum zwischen Kocher und Mauerwerk eingeführt werden.

Nicht rotierende Kocher werden in ähnlicher Weise mit einer Ummantelung versehen. An einer Stelle des Kochermantels ist ein Rohr angebracht, welches nach einem geschlossenen Zylinder führt. Zur Erzeugung einer alle inneren Flächen des Kochers bedeckenden Kruste müssen diese Kocher vollständig mit Lauge gefüllt werden, und das erwähnte zylindrische Gefäss dient dazu, die durch die Erwärmung voluminöser werdende Lauge aufnehmen zu können.

Patent-Anspruch:

Ein von aussen zu erhitzender Sulfitzellulosekocher aus Eisen oder Stahlblech, welcher innen mit einer Schutzkruste versehen ist, die durch Einführen von Sulfitlauge oder Gipslösung in den vorher geheizten und eventuell mit Holz beschickten Kessel erzeugt worden ist.

Digitized by Google

bei altem Rohrstein (man vergl. die Analyse S. 388), nur noch Reste von $CaSO_3$ in der Kruste.

Während sich liegende Drehkocher dieser Art mit Brüngger'scher Schutzkruste mit 3—6 t Stoffergebnis gut bewährt haben, hat man mit grösseren stehenden Kochern dieser Auskleidung in Amerika, wo man das Ausblasen der Kocher nicht entbehren will, nicht so gute Erfolge gehabt. Das in Amerika allgemein übliche Kochen mit viel freie SO_2 enthaltende Lösungen und das Ausblasen unter hohem Druck verhindert das Ansetzen der Schutzkruste speziell im unteren Konus durch starke Reibung der abgehenden Masse, weshalb sich im Laufe der Jahre das Einsetzen neuer Konen als nötig erwiesen hat.

In den liegenden Drehkochern mit Schutzkruste wird gewöhnlich 12—15 Stunden gekocht.

In Amerika erkannte man (1899) den Vorteil der kurzen Kochzeit (in stehenden Kochern selten länger als 7 Stunden) an, aber sie allein wird als Vorteil genannt. Als Nachteile wurden Unzuverlässigkeit der Kruste bei dortiger Arbeitsweise und geringe Grösse der Kocher (3 t Stoffinhalt) hervorgehoben.

In Anbetracht, dass s. Z. in Cunnersdorf bei Hirschberg die mit patentierter Schutzkruste ausgestatteten Kocher im Betriebsjahr 300 Kochungen ermöglichten, während sie, mit Bleimantel versehen, nur 210 malige Kochung pro Jahr zuliessen, dass ferner M. Behrend in Hammermühle so zufriedenstellende Resultate erzielte, dass er diese Kocher auch in einer neuen grossen Sulfitfabrik Amerikas benutzt, und dass endlich die Zellulosefabrik Josefihütte (Böhmen) und andere Anlagen nunmehr über ein Jahrzehnt mit solchen Kochern vorteilhaft arbeiten, darf man schliessen, dass die Salomon-Brüngger'schen Kocher mit Schutzkruste, besonders als liegende Drehkocher konstruiert, empfehlenswert sind.

Es sei darauf hingewiesen, dass die Blechschweisserei, Kesselschmiede und mechanische Werkstätten W. Fitzner, Laurahütte, O.-Schlesien, solche Kocher mit ganz aus einem Stück geschweisstem Innenmantel bis zu 2,3 m Durchm. 10 m lang (≈ 40 cbm Inhalt) und Aussenmantel mit Laufringen herstellt.

Nach Mitteilung dieser Firma hat die Konstruktion der Kocher gegen früher einige Verbesserungen erfahren. Als wesentlich wird hervorgehoben, dass die zu Undichtheiten neigenden Stehbolzen zur Verbindung des Innen- und Aussenmantels durch Kopfsschrauben ersetzt werden, die in aufgeschweissten Vierkanten [O] ihr Gewinde finden, so dass ein Anbohren des Innenmantels entfällt.

Ueber Materialien für die Sulfitkocher.

Eisen und Stahl.

Schon früher und auch vorn »Allgemeines über Kocher und Nebenapparate« S. 362 etc. hat Verfasser sich gegen die Verwendung von Flusseisen- und Flussstahlblechen zum Bau von Kochapparaten unserer Industrie ausgesprochen und den Schweisseisenblechen unbedingt den Vorzug gegeben.

Herr Baurat Rubricius, Wien, hat im März 1903 im Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1903 S. 1033 u. f. Stellung dazu genommen und seine Meinung über die Verwendung von »Stahl« im Kocherbau präzisiert.

Rubricius wünscht vor allem nicht das Material, welches in Amerika u. a. Orten zum Bersten von Kochern geführt hat, mit dem Material verwechselt zu sehen, was man unter »Stahlblech« im heutigen Kesselbau versteht. Letzteres sei der sehr homogene Siemens-Martin-Stahl, der zutreffender »Flusseisen« genannt werden sollte, eine Zugfestigkeit von 40 kg/qmm und 20 % Dehnung besitze. Er habe erhebliche Vorteile gegenüber dem unhomogenen Schweisseisen mit 35 kg/qmm Festigkeit und 12 % Dehnung. Es erscheine technisch nicht begründet, dass der Martinstahl, resp. das Flusseisen mit seiner Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und säurehaltige Flüssigkeiten sich für

Digitized by Google

Kocherwandungen nicht eignen sollte. Betreffs der Temperaturdifferenzen an der Innen- und Aussenwand pflichtet Rubricius dem Verfasser bei; er gibt sogar weitere Beispiele der Empfindlichkeit des Stahles resp. Flusseisens, sagt aber, dass hohe Temperaturdifferenzen selten vorkommen, und dass man sich gegen die Entstehung derselben durch Holzlatten und Reifen oder durch eine wärmeisolierende Schicht schützen könne Man könne zudem ungeeignetes früheres Material mit dem heute erzeugten homogenen Martinstahl nicht in Parallele stellen.

Verfasser hielt dem entgegen, dass es sich bei dem S. 364 erwähnten Fall um einen Mantel gehandelt habe, dessen Material sowohl vor als nach dem Vorkommnis von der amtlichen Versuchsanstalt Zürich geprüft, als ein ganz vorzügliches und zähes erklärt worden sei. Ein wärmeisolierender Schutz im Betriebe müsste auch hin und wieder entfernt werden, so dass das Unglück des Zerreissens eines Mantels bei Temperaturdifferenzen dann immer wieder eintreten kann.

Auf eine Anfrage an den »Verein deutscher Hüttenleute in Düsseldorf« antwortet die Redaktion von »Stahl und Eisen«, dass »sich Flusseisenbleche für Kocher ebenso gut eignen wie gute schweisseiserne Bleche; es sei nicht ersichtlich, warum gute Flusseisenbleche bei Winterkälte reissen sollten; wenn derartige Vorkommnisse dagewesen seien, so habe es am unrichtigen Material gelegen«.

Die Agentur deutscher Grobblech-Walzwerke G. m. b. H. Berlin W 8« antwortet durch die technische Kommission ihres Verbandes in ausführlicher Weise.

Schweisseisenbleche werden jetzt nur noch von Friedrich Krupp A.-G. in Essen und A. Borsig, Berg- und Hüttenverwaltung, Borsigwerk hergestellt. 1903 wurden in Deutschland von 78360 t Kesselbleche nur noch etwa 775 t = 0,98% aus Schweisseisen hergestellte verwendet. Die Herstellung von Schweisseisenblechen habe demnach fast aufgehört. Der etwa 70% höhere Preis der schweisseisernen Bleche gegen den der flusseisernen könne da, wo es sich um Sicherheit für Leben und Eigentum handle, nicht der eigentliche Grund für die Nichtverwendung des ersteren sein.

Dass weiches Flusseisen an Stelle des Schweisseisens im Kessel- und Kocherbau getreten sei, habe bewirkt, dass die Unglücksfälle an diesen Einrichtungen sich bedeutend verringert haben.

Vor mehr als 25 Jahren sei allerdings der Fehler gemacht worden, dass Stahlbleche von 50—60 kg/qmm Zugfestigkeit verwendet worden seien, diese hätten sich nicht bewährt. Zu gross zugelassene Spannungen und Beschädigungen des Materials bei der Verarbeitung hätten zu Betriebsstörungen und Unfällen geführt.

Mit Blechen aus weichem Flusseisen von 34—40 kg/qmm Zugfestigkeit habe man in den letzten 15—20 Jahren ganz hervorragend gute Resultate erzielt. Ein moderner Kessel- und Kocherbau sei ohne Flusseisenverwendung kaum noch denkar.

Es sei irrig, zu behaupten, seit der Verwendung des Flusseisens sei die Beschädigung der Kessel häufiger; die Statistik beweist das gerade Gegenteil. Viele Aufsätze, welche diese Frage erörterten, könnten nicht als rein sachlich gelten, da sie Leute verfasst hätten, welche die Interessen der Schweisseisenwerke vertraten und glaubten, den Rückgang der Verwendung der Schweisseisenbleche aufhalten zu können. Heute wird kein Fachmann mehr daran denken Schweisseisen zu einem Kessel zu verarbeiten. Bei Beurteilung der aus Flusseisen in den 80er Jahren hergestellten Kessel und Kocher müsse auch bedacht werden, dass damals die wenigsten Kesselschmiede wussten, wie Flusseisen bearbeitet werden musste, eine grosse Zahl der an Fluss-

Digitized by Google

eisen-Kesseln vorgekommenen Unfälle ist auf unrichtige Herstellung der Kessel zurückzuführen. Heute liegt der Fall anders. Werden Flusseisenbleche im Siemens-Martin-Ofen von guten Werken mit 34—40 kg/qmm Zugfestigkeit erzeugt, von guten Kesselschmieden verarbeitet, so ist man anzunehmen berechtigt, dass solche Kessel und Kocher eine hervorragende Betriebssicherheit und lange Lebensdauer haben werden.*)

Für die Beurteilung des Verhaltens von Flusseisen bei starken Temperaturschwankungen lassen sich am besten diejenigen Erfahrungen heranziehen, welche mit diesem Material im Dampfkesselbetriebe gemacht worden sind.

Es ist im Betriebe der Kessel aus Schweisseisenblech häufig ein Reissen infolge vorkommender Temperaturschwankungen beobachtet worden.

Das Reissen ist keineswegs eine Eigentümlichkeit des Flusseisens, dies ist wieder kürzlich durch eine in Oesterreich vorkommende Explosion eines Kochers erwiesen, der aus Flusseisen gebaut war, aber Schweisseisenlaschen hatte. Gerade diese Schweisseisenlaschen sind gerissen und haben die Explosion verursacht, während das Flusseisen sehr gut gehalten hat.

Die Möglichkeit des Reissens von Flusseisen ebenso wie beim Schweisseisen zugegeben, so sollte man solches Material verwenden, das dieser Gefahr am wenigsten ausgesetzt ist. Das ist aber unzweifelhaft dasjenige Flusseisenmaterial, welches bei Abkühlungen am wenigsten seine Struktur und Härte ändert und gleichzeitig bei Erwärmung am wenigsten an Dehnung verliert. Alle bisher angestellten Versuche, besonders auch die, welche Prof. Bach in der Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure Jg. 1904 Nr. 35 und 36 veröffentlichte, bestätigen nun, dass das weichste Flusseisen (34—40 kg Festigkeit) diesen Einflüssen am besten widersteht; hier werden also die jahrzehntelang in der Praxis gemachten Erfahrungen bestätigt.

Unzweifelhaft stellt Flusseisenblech von 34—40 kg Festigkeit das bis heute bekannte beste und betriebssicherste Material dar, welches, gute Bearbeitung und gutes Zusammenbauen vorausgesetzt, zur Herstellung von Kochern sehr geeignet erscheint. **Es kann nur solches empfohlen werden.**

Für diese gütigen und wertvollen Mitteilungen erlaubt sich Verfasser der Agentur in Berlin bestens zu danken.

Er will dem Gesagten nicht widersprechen, aber seine Bedenken sind nicht ganz gehoben. Es ist doch die Frage: »Wie verhalten sich unter Betriebsdruck stehende Schweisseisen- und Flusseisen-Bleche von der einen Seite auf 80 oder mehr Grad Celsius erwärmt, auf der anderen durch Luft weit unter 0° (sagen wir — 20 bis — 40° C) bestrichen? Verträgt Flusseisenblech solche Beanspruchung ebenso gut wie Schweisseisenblech?«

Ueber diese Frage geben auch die neuesten umfangreichen hochdankenswerten und gründlichen Untersuchungen Bachs keinen Aufschluss. Die Erfahrungen in Perlen (Schweiz 1886) und die übrigen vorn mitgeteilten Vorkommnisse mahnen zur Vorsicht.

Was den Fall in Oesterreich anlangt, so handelt es sich da wohl um das am 4. November 1901 mit einem Zellulosekocher in Podgora vorgekommene Unglück. Das Zentralblatt für die österreichisch-ungarische Papierindustrie äussert sich darüber in ihrer No. 6 vom 20. Februar 1902, S. 186/88. Das Unglück ist auf die allmähliche Lockerung des Gefüges eines

*) In gleichem Sinne sprach sich auch ein erfahrener Kesselschmied Sachsens aus.

Digitized by Google

schon von vornherein minderwertigen Materiales zurückzuführen.

Der Kocher war 1890 aus Teplitzer Flusseisenblech erbaut. Bei 4 m Durchm. und 9,7 m Gesamthöhe war der zylindrische Teil 20 mm, die beiden halbkugelförmigen Teile 23 mm stark, die Laschen waren 25 mm stark. Der Kocher war für 4½ Atm. Ueberdruck Spannung konzessioniert, er war mit 60 mm dicker Mauer und 35 mm dicker Kachelschicht (also ohne Blei) verkleidet. Der Kocher barst durch Riss einer Längslasche in der einen der (zwei) mittleren Nietreihen. (Es waren nur 2 reihige Nietreihen angewendet) Durch den in ganzer Laschenreihe entstehenden Spalt entleerte sich der seit 12 Stunden geheizte Kocher in 8—10 Minuten. Die Bruchflächen waren grobfaserig und zeigten deutlich die Richtung der Walzrichtung der Länge der Lasche nach.

Dies ist ein Fehler der Ausführung, der unbedingt vermieden werden muss. Die Laschen besonders, wenn sie aus Schweisseisen bestehen, wie die »Agentur Berlin« oben berichtet, wovon aber nichts im österreichischen Zentralblatt steht, müssen die Walzrichtung in der Quere aufweisen (also aus Blechen quer zur Walzrichtung herausgeschnitten werden). Die Mantel- und Laschenbleche waren von der Säure nicht angefressen, sondern sonst gesund. Der Verfasser schliesst hieraus, dass das Laschenblech infolge der durch inneren Druck und Ausdehnung des Mauermantels hervorgerufenen Spannung in den Nietlochverschwächungen bei falscher Walzrichtung des Bleches über seine zulässige Festigkeit (quer zur Walzrichtung) beansprucht war und einfach zerriss.

Dieser Fall liegt also ausserhalb der oben gestellten Frage und dieselbe zu beantworten wäre eine dankbare Arbeit für einen Mann der Wissenschaft oder eine der amtlichen Versuchsanstalten.

Ehe die Frage nicht zu Gunsten des Flusseisenmateriales entschieden ist, kann Verfasser nur wiederholen, dass ihm nicht bekannt ist, dass Kocher aus Schweisseisenmaterial unter ähnlichen auffälligen Erscheinungen wie in Perlen, Dexter etc. zerrissen sind und die Mahnung beifügen, dass jeder Kocherbesitzer, da nun einmal nur noch Flusseisenblechkocher zu erhalten sind, ängstlich darüber wachen sollte, dass dieselben in den Wintermonaten mit einer die Kälte abhaltenden Ummantelung versehen werden, wie das von ihm bereits 1886 an dem geplatzten und reparierten grossen Kocher geschah.

Alle Eisen- und Stahlsorten zeigen nach bisheriger Erfahrung, dass sie, einmal von einem sich nach aussen ergiessenden Strom heisser Kochflüssigkeit getroffen, schnell gelöst werden Verfasser hat nach S. 388 linke Spalte oben 4 derlei Eisenstücke untersucht, sie lösen sich, im Kocher der Wirkung der Kochlösungen direkt ausgesetzt, verhältnismässig schnell auf. Die Frage, ob sich das empfohlene Flusseisen gegen die sauren und sich stark verändernden Lösungen widerstandsfähiger erweist als Schweisseisen, bleibt aus Mangel an Versuchen für ihn noch unentschieden.

Herr Kgl. Württ. Baudirektor Professor C. Bach in Stuttgart gibt auf Grund der Mitteilung des über Kocherbleche oben Gesagten folgende schriftliche, hochwertvolle Aeusserung vom 6. Dezember 1904:

„Das Reissen oder Springen von Wandungen, wie Sie solches für Kocher besprechen, tritt auch bei Dampfkesseln auf, und zwar häufiger, als man anzunehmen pflegt: entlang den Nietlochreihen und im vollen Blech. Ich habe es auch an Kesseln aus Schweisseisenblechen festgestellt, jedoch weit weniger oft als an Kesseln aus Flusseisenblechen.

In der Mehrzahl der Fälle spielen hierbei Temperaturunterschiede eine grosse Rolle.

Zur Vermeidung des Reissens wird es sich empfehlen, zu den Kochern — eben mit Rücksicht auf die bedeutenden

Digitized by Google

Temperaturunterschiede, welche sich einstellen können — nur Feuerblech (also nicht Mantelblech) zu verwenden mit einer Zugfestigkeit von 34 bis höchstens 40 kg/qmm und einer Bruchdehnung von mindestens 25 %. Dass das Blech auch im übrigen den Anforderungen genügen muss, die an Feuerblech zu stellen sind, ist selbstverständlich.

Bei Dampfkesseln gilt es als eine unzulässige Behandlung, sie rasch abzukühlen. Ebenso wird man sich bei Kochern daran gewöhnen müssen, dass, wenn sie im Innern stark erwärmt sind, man sie aussen nicht strömender Luft von — 20° C oder gar — 40° C aussetzen darf.“

Herrn Baudirektor Bach dankt Verfasser verbindlichst für diese klare Mitteilung und empfiehlt den Kocherbestellern und Kochererbauern, sich den Rat dieses vielerfahrenen Sachkenners zunutze zu machen.

Da es nun einmal Schweisseisenbleche nicht mehr gibt, und das Flusseisen empfindlicher gegen Temperaturdifferenzen (besonders wenn Kältegrade mitspielen) ist, so bleibt nichts anderes übrig, als die aus bestgeeigneten Blechen, wie sie Bach vorschreibt, hergestellten Kocher so einzubauen, dass sie unbedingt gegen kalte Zugluft geschützt stehen, sie auch, wie schon oben vorgeschlagen, noch mit einem leicht fortnehmbaren Mantel aus Filzdecken (Kirchner) oder Lattenverschlägen (Rubricius) zu umhüllen.

Herr Bezirksingenieur Wolf sagt übrigens in der Zeitschrift des Bayerischen Dampfkessel-Revisions-Vereins Jahrgang 1903, No. 3 vom 15. Februar, S. 22/23:

»Eine der bayerischen Zellstofffabriken hat ihre Kocher auch äusserlich mit einer Schutzmasse umhüllt, um die Wärmeverluste zu vermindern und will damit gute Erfahrungen gemacht haben. Andere Fabriken halten diese Umhüllung zwar für sehr vorteilhaft, lassen sie aber doch im Interesse der Betriebssicherheit weg, weil sie befürchten, dass etwa auftretende Undichtheiten oder durchgefressene Stellen des Kochers nicht rechtzeitig entdeckt werden könnten.«

Eine lose gewebte, helle Filzdecke dürfte die Erkennung von Undichtheiten am besten zulassen. Das Austreten von Lauge würde durch Braunfärben der Decke sich sofort bemerkbar machen.

Eine praktische Anordnung und die Aufrollmöglichkeit der einzelnen Deckenstreifen wird eine zeitweise Untersuchung der äusseren Blechbeschaffenheit der Kocher erleichtern.

Blei.*)

Bleibleche und Bleirohre werden aus Weichblei hergestellt, welches beim Parkesprozess (durch Zink entsilbertes Blei) oder beim Pattinsonverfahren (pattinsoniertes Blei) hüttenmännisch gewonnen wird. Beide Bleisorten zeichnen sich durch grosse Reinheit aus.

In besonderen Fällen, in welchen die grosse Weichheit und geringe Elastizität des Bleies seiner Anwendung entgegensteht, setzt man demselben geringe Mengen Antimon, oder besser eine Bleiantimonlegierung zu.

Auch der Zusatz von Kupfer ist bei Verwendung der Bleche und Rohre in chemischen Betrieben wiederholt empfohlen worden.

In nachstehender Tabelle sind einige Analysen von Weichbleien (Handelsbleie) zusammengestellt.

Fabrikate. 1. Bleiblech.

Durch Auswalzen des im Handel vorkommenden Weichbleies erhält man das Weichbleiblech, welches wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegenüber den Säuren des Schwefels und des Chlors in der chemischen Industrie etc. sehr vielseitige Verwendung findet.

*) Verfasser verdankt viele der nachfolgenden Mitteilungen der Verwaltung der Kgl. Halsbrückner Bleiwarenfabrik in Halsbrücke, Sachsen.

Digitized by Google

Handelsblei-Analysen.

No.	Verkaufs- bezw. Handelsblei	Pb %	Sb %	Cu %	Fe %	Zn %	Ag %	Bi %	
1	aus England	99,9876	0,0042	0,0019	0,0014	0,0002	0,0005	0,0052	durch Zink entsilbert (Parkes)
2	„ Italien	99,9922	0,0020	0,0010	0,0028	0,0006	0,0005	0,0009	
3	vom Harz	99,9889	0,0063	0,0007	0,0005	0,0007	0,0005	0,0024	
4	„ Rhein	99,9879	0,0077	0,0005	0,0017	0,0005	0,0004	0,0013	
5	dgl.	99,9771	0,0045	0,0002	0,0003	0,0002	0,0005	0,0172	
6	dgl.	99,9907	0,0037	0,0007	0,0002	0,0002	0,0005	0,0040	
7	von Muldner Hütte	99,9443	0,0005	0,0009	0,0003	0,0003	0,0007	0,0530	
8	„ Halsbrücke	99,8856	0,0007	0,0795	0,0003	0,0004	0,0017	0,0318	pattinsoniert
9	„ Przibram	99,9897	0,0032	0,0012	0,0011	0,0012	0,0017	0,0019	
10	aus Amerika	99,9926	0,0013	0,0002	0,0018	0,0008	0,0002	0,0031	durch Zink entsilbert

In der Elektrotechnik und Sulfitzellstofffabrikation wird der Gewichtsersparnis wegen vielfach an Stelle des Weichbleibleches »Hartbleiblech« benutzt. Diese Blechsorte besitzt grössere Festigkeit und Elastizität als Weichblei, weshalb bei gleicher Beanspruchung dünnere und leichtere Bleche verwendet werden können. Das Hartblei besteht aus Weichblei, dem man Antimon entweder in Form einer Bleiantimonlegierung (— Antimonblei des Handels mit 15—20 % Sb —) oder als reines Metall zugesetzt hat. Das gewöhnliche Hartbleiblech enthält nur 1—2 % Antimon, doch werden auch für elektrotechnische Zwecke Bleche mit 5—6 % Antimongehalt hergestellt. Weil das Hartblei starke Neigung zum Saigern zeigt, muss auf die Herstellung der Blei-Antimonlegierung grosse Sorgfalt verwendet werden.

2. Bleirohre.

In den Handel gebracht werden Weichblei- und Hartbleirohre. Beide Sorten haben in der Zelluloseindustrie mannigfaltige Verwendung gefunden. Die Weichbleirohre werden aus gewöhnlichem Weichblei des Handels hergestellt. Als Material für die Hartbleirohre dient ebenfalls Weichblei, dem man 10 % bez 15 % Antimonblei (15—20 % Sb) zugesetzt hat, sodass der Antimongehalt 1—2 % bez. 2—3 % Sb beträgt. Das sonst wenig elastische Weichblei wird durch einen kleinen Antimonzusatz elastisch; deshalb eignen sich Hartbleirohre zu Dampfleitungszwecken viel besser als Weichbleirohre, denn vermöge seiner grösseren Elastizität nimmt es seine frühere Gestalt beim Erkalten wieder an. Hartbleirohre besitzen aber auch eine grössere absolute Festigkeit als Weichbleirohre, weshalb sie die Anwendung geringerer Wandstärken vertragen.

Die Halsbrückner Bleiwarenfabrik, welche die Hartbleirohre überhaupt zuerst eingeführt hat, bringt dieselben unter der Bezeichnung 10 prozentiges bez. 15 prozentiges Hartbleirohr in den Handel, d. h Hartbleirohr mit 10 bez. 15 % Antimonbleizusatz. Die Bleiindustrie-Aktiengesellschaft vorm. Jung & Lindig bezeichnet dieselben Rohrsorten mit »Hartbleirohr der Normalhärte« bezw. »Extra-Härte«. Der Antimongehalt dieser Marken beträgt ebenfalls 1—2 % bez. 2—3 %.

Digitized by Google

Hartbleirohre mit noch höherem Antimongehalt herzustellen, ist schwierig. Versuchsweise wurde in Halsbrücke ein Rohr mit 5—6 % Antimon gepresst. Dasselbe war aber so hart, dass seine Weiterverarbeitung nur einem sehr geübten Löter gelang. Für Rohre empfiehlt es sich daher nicht, den Antimonzusatz über 3 % zu steigern In der Zellulose-Industrie werden beide Sorten Hartbleirohr besonders zur Herstellung von Heizschlangen verwendet.

Widerstandsfähigkeit des Bleies, des Bleibleches und des Bleirohres gegen mechanische und chemische Einwirkungen.

Vielfach werden an die Widerstandsfähigkeit des Bleies sowohl in mechanischer als auch in chemischer Hinsicht zu grosse Anforderungen gestellt, wodurch eine vorzeitige Zerstörung desselben herbeigeführt wird. Man berücksichtigt eben nicht, dass der hohen Widerstandsfähigkeit des Bleies namentlich gegen Schwefelsäure infolge seiner Weichheit und leichten Schmelzbarkeit gewisse Grenzen gezogen sind (Junge, Sächs. Jahrbuch f. Berg- und Hüttenwesen 1895).

Die Zugfestigkeit des Weich- und Hartbleies vermindert sich bedeutend mit zunehmender Temperatur und längerer Einwirkung derselben.

Für Weichblei wird die Zugfestigkeit bei 15° C zu 130 kg und für Hartblei zu 300 kg für das Quadratzentimeter angegeben.

Im Jahre 1887 hat Professor Bauschinger in München auf Veranlassung der Verwaltung der Halsbrückner Bleiwarenfabrik Zerreissungs- und Zerplatzungsversuche mit Hartblei (ca 2 % Sb) bei höherer Temperatur angestellt. Das Ergebnis derselben war folgendes:

Die Zugfestigkeit betrug:

bei:	15	121	134	144	152° C
	300	177	151	132	117 kg/qcm.

Weichblei besitzt bei 152° C noch ca 70 kg pro qcm Zugfestigkeit. Die Zugfestigkeit des Hartbleies nimmt hiernach, wahrscheinlich infolge seiner leichteren Schmelzbarkeit bei höheren Temperaturen, schneller ab als diejenige des Weichbleies. Trotzdem besitzt dasselbe innerhalb der Temperaturen, welche für die Praxis in Betracht kommen (15° bis 152°) eine wesentlich grössere Widerstandsfähigkeit gegen Zug.

Um den Einfluss der längeren Einwirkung von Druck und höherer Temperatur festzustellen, wurden entsprechende Versuche mit Hartbleirohr ausgeführt, welches 5 Monate lang einem Dampfdruck von 2½ Atmosphären ausgesetzt gewesen war.

Die Zugfestigkeit betrug:

bei:	22	121	134	144	152° C
	230	111	91	73	65 kg/qcm.

Die Abnahme der Zugfestigkeit durch die längere Einwirkung von Druck bei höherer Temperatur ist mithin ganz beträchtlich.

Bezüglich der Widerstandsfähigkeit des Bleies gegen chemische Einwirkungen gehen die Ansichten noch weit auseinander.

Eine ausgedehnte Untersuchung über die Wirkung der Schwefelsäure auf Blei ist von G. Lunge und Ernst Schmid ausgeführt worden (G. Lunge, Handbuch der Soda-Industrie 3. Auflage 1. Bd. S. 176 u f.; Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 642). Die hauptsächlichsten Resultate sind folgende:

1. In der Wärme ist in allen Fällen das reinste Blei am widerstandsfähigsten. In der Kälte verhält sich Blei mit 0,2 % Sb unbedeutend besser als das reinste Blei.

2. Von 2 Sorten »Weichblei« ist das reinere auch das bessere; namentlich scheint auch ein geringer Wismutgehalt schon schädlich zu sein.

Hierzu ist zu bemerken, dass nach Junge (Sächs. Jahrbuch f. d. Berg- und Hüttenwesen f. 1895) „Bleistreifen mit 0,2 % Bi, welche fast ein Jahr lang der

Digitized by Google

Einwirkung von 60 grädiger Schwefelsäure bei Kammertemperatur ausgesetzt waren, keine auffälligen Erscheinungen, insbesondere keinen wesentlichen Gewichtsverlust aufwiesen.

3. Blei mit bis 0,2 % Kupfergehalt wird in der Kälte von konzentrierter reiner Säure stärker angegriffen als reines Blei; in Temperaturen von 200 bis 300 ° C dagegen schützt ein geringer Kupfergehalt das Blei vor der plötzlichen Auflösung.

Pattinsoniertes Blei der Halsbrückner Hütte wurde wiederholt in 66 grädiger Schwefelsäure längere Zeit bis auf 280 ° C erhitzt. Die Gewichtsabnahme betrug höchstens 4—5 %, während andere Bleie, die nach Parkes entsilbert worden waren, sich nach kurzer Zeit völlig auflösten.

4. Für Schwefelsäurekammern, Türme, Reservoire, Rohrleitungen und alle anderen Fälle, in denen die Temperatur nur bis zu mässiger Höhe steigen kann, ist das reinste Weichblei allen übrigen Bleisorten unbedingt vorzuziehen. Ein höherer Gehalt an Antimon schädigt fast immer, nur ausgenommen sind natürlich die Fälle, wo man dem Blei grössere Härte geben will. Für ganz hohe Temperaturen, z. B. bei Konzentrationspfannen, ist ein Zusatz von Kupfer vorteilhaft.

5. Starke Salpetersäure greift in der Kälte Blei wenig, schwache Säure dagegen sehr an. Gemische von konzentrierter Schwefelsäure und starker Salpetersäure wirken auf Blei äusserst wenig ein.

Zur Feststellung des Einflusses, welchen die Nebenbestandteile auf die Widerstandsfähigkeit des Bleies namentlich gegen die Einwirkung von Säuren ausüben, sind viele Versuche angestellt worden und zwar meist in der Weise, dass man kleine, genau gewogene Plättchen des betreffenden Materials bei verschiedenen Temperaturen, bei Luftzutritt oder -abschluss u. s. w. der Einwirkung von Säuren aussetzt.

Aus der festgestellten Gewichtsabnahme wird dann auf die Güte des verwendeten Bleies geschlossen. Diesen Untersuchungen haften meist folgende Mängel an:

1) Die Menge des verwendeten Probematerials ist zu gering,
2) die Dauer der Versuche wird zu kurz bemessen und
3) die physikalische Beschaffenheit der Oberfläche des betreffenden Objektes findet zu wenig Berücksichtigung.

Letzterer Punkt ist in vielen Fällen von grosser Wichtigkeit.

Nach Junge (Sächs. Jahrbuch f. d. Berg- und Hüttenwesen 1895) ziehen manche Schwefelsäurefabrikanten das pattinsonierte Weichblei dem parkesierten vor. In England wird z. B. für diese Zwecke ausschliesslich das nach Pattinson entsilberte Blei verwendet. In Deutschland wird nur noch in der Halsbrückner Schmelzhütte pattinsoniertes Weichblei gewonnen.

Bezüglich des Verhaltens des Bleies gegen Salzsäure und Chlor hat man die Erfahrung gemacht, dass in den meisten Fällen reines Blei sich besser bewährt als Hartblei. Ausnahmen hiervon sind jedoch auch beobachtet worden. Von grossem Einflusse auf die Haltbarkeit des Bleies dürfte das angewendete Betriebsverfahren sein.

In der Papierfabrik zu Weissenborn hielten (nach Angaben von Dr. Hiller) Holländerhauben aus Hartblei viele Jahre lang, während Hauben aus Weichbleiblech wenig über 1 Jahr den Einwirkungen des Chlors widerstanden. In Gewebebleichereien dagegen empfiehlt es sich, die Vakuumapparate mit Weichbleiblech auszulegen, weil hier das Hartblei sehr bald zerfressen wird.

Einen Begriff von der grossen Widerstandsfähigkeit des Hartbleies und Weichbleies gegen unsere Sulfitlösungen erhält man bei Vergleichung der S. 388 mitgeteilten Versuche.

Digitized by Google

Das Handelsbureau der Kgl. Sächs. Hüttenwerke zu Freiberg vertreibt die Halsbrückner Fabrikate. Nach einem Preisverzeichnis für Bleiwaren werden Weichbleibleche von unter 0,5–1 mm und darüber, Hartbleibleche unter 1,25 bis 3 mm und darüber 6 m lang, 2 m breit. Bleidraht 1—15 mm stark, Weichbleiröhren ohne Naht verzinnt und unverzinnt 3—300 mm l. Weite mit 1—10 mm Wandstärke, Hartbleirohre von 13 mm bis 300 mm l. Weite und 1,5–4 mm Wandstärke, alle Rohre in Längen von 40 und mehr Meter; ferner Zinnröhren mit Bleimantel, Zinnröhren und Lötzinne zum Verkauf gestellt. Auch Apparate und Gefässe aus Weich- und Hartblei, z. B. Röhrenkühlkammern für Zellulosefabriken werden auf Bestellung angefertigt. Bleilötungen aller Art werden von Lötern der Fabrik auch auswärts ausgeführt. Die sämtlichen Fabrikate werden aus doppeltraffiniertem Saxoniablei, »Krone und Saxonia« als Stempel tragend, hergestellt.

Die Bleiindustrie-Aktiengesellschaft vorm. Jung und Lindig (Freiberg i. Sa.) liefert in ihren Fabriken zu Freiberg i. Sa. und Friedrichshütte i. Ober-Schles. hergestellte Weich- und Hartbleibleche und Rohre. Wie die Firma mitteilt, sind ihre Hartbleirohre Extrahärte (vergl. S. 412) in den meisten Zellulosefabriken des Kontinentes eingeführt und haben besten Erfolg erzielt. Zudem baut die Firma als Spezialität Kühlapparate für schweflige Säure, Abgaskühler, Säurepumpen verschiedener Konstruktion, Ventile und Hähne aus Hartblei, Hartblei-Kochersiebe, Bleidichtungen (Heureka), Rohrkrümmer, Höhenstandszeiger etc. aus Hartblei. Auch diese Firma führt schon seit 1884 in Zellulosefabriken Bleilötungen und Bleiarbeiten durch ihre Bleilöter aus und weist am Schlusse ihres illustrierten Prospektes durch viele Zeugnisse die Zufriedenheit ihrer Kundschaft nach.

Bleilöterei.

Die Neuauskleidung der Kocher, das Verbleien von Reservoiren und Bottichen mit Weichblei, das Legen oder Verändern von Rohrleitungen aus Hart- und Weichblei und die Reparaturen an all den Einrichtungen und Maschinen, bei denen Bleischutz empfehlenswert ist, erfordern, dass wenigstens ein sachverständiger Bleilöter am Platze ist oder aus der Umgebung schnell herbeigerufen werden kann. Der Bleilöter braucht einen ohne Explosionsgefahr arbeitenden

Bleilöt-Apparat.

Ein solcher wird u. a. nach eigenem System von der Firma P. Suckow & Comp. in Breslau in zwei Grössen für ½ und 1 Arbeitstag ausreichend von Hartblei ausgeführt und kostet exkl. Gummischläuchen M. 200 bezw. M. 250.

Der Bleilötapparat »System« Suckow bildet ein Wasserstoffgebläse, mit welchem bekanntlich die für leichtes und und schnelles Löten notwendige hohe Wärme entwickelt werden kann.

Er besteht aus einem Wasserstoffentwickler, einem Windapparat, zwei Rückverschlüssen, einem Gasmischungs-, einem Lötrohr und den (nicht im Preise inbegriffenen, aber in bester Qualität mitgelieferten) Verbindungsschläuchen.

Der eigentliche Wasserstoffentwickler A Fig. 194, S. 417 ist ein Blechgefäss aus Hartblei mit schrägem, zum Ablassstutzen A_2 geneigtem Boden, der durch ein Bleisieb A_3 in einen oberen und einen unteren Raum geteilt wird.

Ein an den Siebboden A_3 angelötetes Hartbleirohr A_5 verbindet den Unterteil A mit dem Oberteil B. Letzterer dient als Einfüllgefäss für Wasser und Schwefelsäure. Der dichtschliessende Deckel B_1 desselben verhindert das Herausspritzen der Flüssigkeit bei etwaiger stossweiser Gasentwickelung. Das zur Wasserstoffbildung nötige Zink wird in Abfallstücken durch den Stutzen A_1 hineingetan und bleibt auf dem Bleiboden A_3 liegen.

Einer gleichmässigen ruhigen Wasserstoffentwickelung, wie sie zum Löten er-

Digitized by Google

forderlich ist, entspricht ein bestimmter Druck im Gefässe A, welcher die Flüssigkeit im Steigrohr A_5 auf einer gewissen Höhe erhält. Wird die Entwickelung zu lebhaft, oder schliesst man den Hahn A_4, so dass das Wasserstoffgas nicht entweichen kann, so wächst der Druck und treibt die Flüssigkeit durch das Rohr A_5 in den Oberteil B, bis ihr Niveau bis unter das Bleisieb A_3 sinkt, und das Zink nicht mehr mit der Säure in Berührung ist. Die Zersetzung bezw. die Gasentwicklung hört dann ganz auf, bis der normale Druck wieder eintritt und die Säure wieder über das Bleisieb an das Zink steigt. Auf diese Weise ist eine sehr einfache, zuverlässige und selbsttätige Druckregulierung erreicht.

Das Wasserstoffgas entweicht durch den Hahn A_4 und einen daran befestigten Schlauch, passiert den mit Wasser gefüllten Rückverschluss D und wird von hier in die Mischgabel E geführt, der man aus dem rechts gezeichneten Windapparat C gepresste Luft zuführt. Der Windapparat besteht aus einem mit Wasser gefüllten zylindrischen Gefäss C, in welches eine Blechglocke C_1 eintaucht. Die Füllung der letzteren mit Luft geschieht einfach dadurch, dass man den Gummistöpsel C_8 entfernt, den Hahn C_5 schliesst und die Glocke zwischen dem Bügel $C^5/_6$ am Handhebel C_4 hochzieht, dann den Stöpsel C_8 wieder fest einkeilt und die Decke der Glocke mit Gewichten oder Steinen beschwert. Der Bügel $C^5/_6$ lässt sich durch die Stellschrauben C_7 beliebig höher oder tiefer stellen. Bei Oeffnen der Hähne C_5 und E_3 geht gepresste Luft durch den rechtsstehenden Rückverschluss D nach dem Gabelrohr E.

Der Hahn E_2 der Mischvorrichtung dient zur Regulierung der Flamme, der Hahn E_1 zum Absperren des Wasserstoffgases, der Hahn E_3 zum Absperren der Luftleitung, während sich die Schlauchleitung zum Lötrohr F an den Gabelstutzen E_4 anschliesst.

Die Rückverschlüsse D sind praktisch und sehr wichtig, sie verhindern den Eintritt des Gases in die Luftleitung oder der Luft in die Gasleitung und damit beseitigen sie die Möglichkeit von Explosionen, wie sie mit Lötapparaten ohne diese Sicherheitsverschlüsse vorgekommen sind.

Andere sonst ähnlich gebaute Apparate haben einen kleineren Windkessel mit

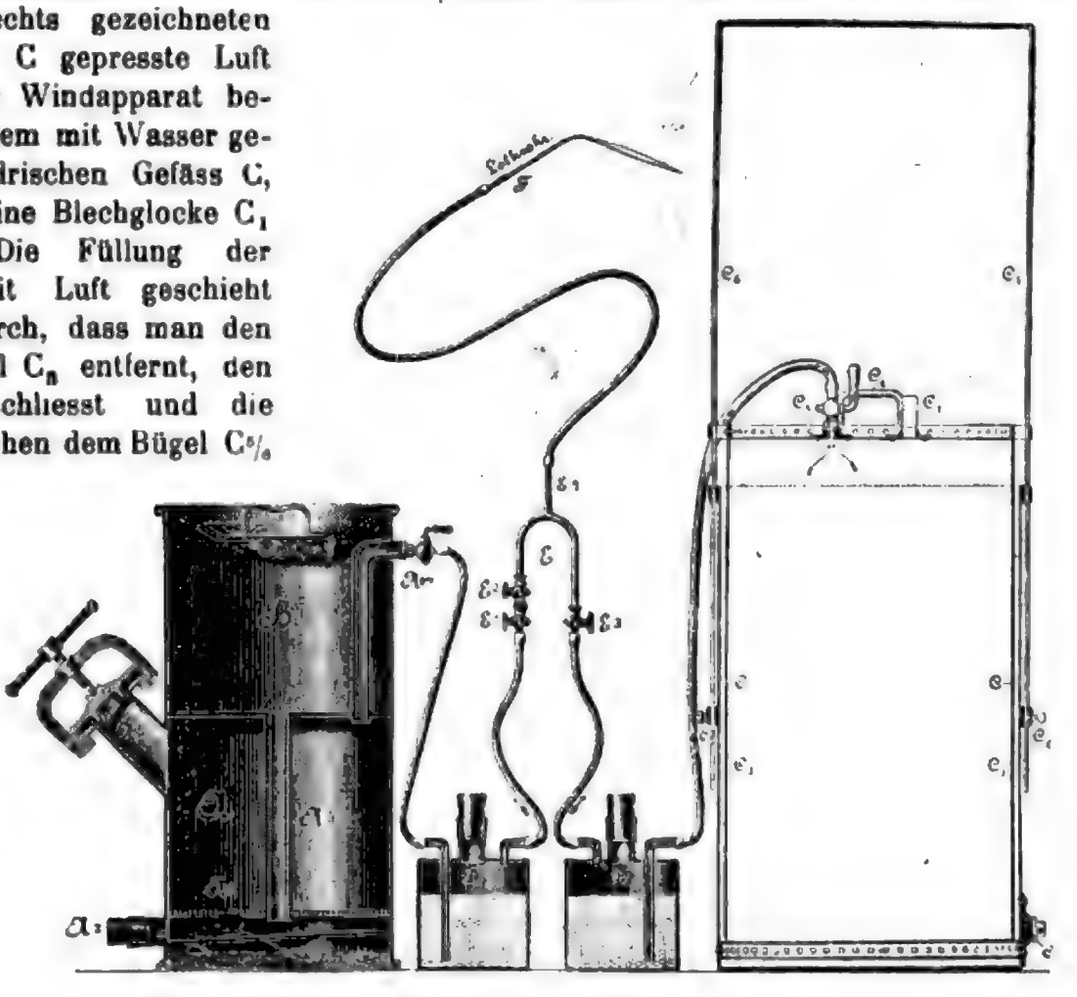


Fig. 194. Bleilöt-Apparat. System P. Suckow & Comp.

Digitized by Google

eingebauter Handluftpumpe, welche während der ganzen Zeit der Bleilötarbeit von einem Hilfsmann oder einem Lehrjungen betrieben werden muss.

Dr. A. Harpf, Przibram empfiehlt im Zentralblatt für die österr.-ung. Papierindustrie Jg. 1904, S. 570 zur Wasserstoffgasentwickelung eine verdünnte Schwefelsäure von 20—30° Bé = 22—35 pCt. konzentrierter Schwefelsäure. Um 20° Säure herzustellen, werden 292 G. T. käuflicher 60° Säure auf 1000 G. T. mit Wasser verdünnt. 30° Säure erhält man, wenn 450 G. T. 60° Säure auf 1000 G. T. gebracht werden. Es ist vorsichtig, die Säure in das Wasser (und nicht etwa umgekehrt) zu giessen!

Harpf empfiehlt, da zur Wasserstoffgasherstellung unreine Zinkabfälle und rohe Schwefelsäure verwendet werden, die vielfach Arsen, erstere auch Antimon enthalten können, die Einschaltung einer aus Bleiblech hergestellten Gaswaschflasche die etwa zur Hälfte mit Kupfervitriollösung gefüllt ist. Durch ein fast bis zum Boden reichendes Eintrittsrohr wird das Gas gezwungen, die Flüssigkeit zu durchstreichen. Arsen, Antimon bleiben als schwarze Niederschläge, und etwa dem Rohgase beigemengter Schwefelwasserstoff als Schwefelkupfer in der Flasche zurück. Beim Suckow'schen Bleilötapparat Fig. 194 kann der links angeordnete Rückverschluss gleichzeitig diese Gaswaschflasche bilden. Das gereinigte Wasserstoffgas tritt aus dem oberen Teil der Gasflasche durch einen angelöteten Stutzen in den Leitungsschlauch. Die Lötflamme verbrennt ohne weissen Rauch, den Oxyden des Arsens, bezw. Antimons und die Lötstelle erscheint frei von weissem Beschlag, welcher das Zusammenfliessen der Bleitropfen erschwert.

Die Schläuche müssen aus sehr gutem Gummi bestehen und haben gewöhnlich 8 mm l. und 12 mm äusseren Durchmesser.

Das Lötrohr besteht vielfach aus einem Kupferrohr von etwa 250 mm Länge mit 2 mm Wandstärke 8—4 mm l. Durchm. sich verjüngend, welches vorn eine messingene Lötspitze von 2 bis 4 mm l. Weite trägt.

Zunächst wird bei Ingangsetzen des Lötapparates Wasserstoffgas allein zugeführt und entzündet, bis die Flamme die gewünschte Länge erreicht hat, dann erst wird die Luft mit zugelassen.

Das Löten selbst muss praktisch geübt werden.

Gusseisen.

Das Gusseisen widersteht der Einwirkung der Alkalilaugen sowohl in rohem wie in abgedrehtem Zustande. Es wurde und wird daher zu Stutzen, Rohren und Armaturen der Kocher für Natron- und Sulfatzellstoffherstellung auch da mit Vorteil angewendet, wo es direkt mit den Laugen in Berührung ist. Verfasser hat 1875 an den Natronzellstoffkochern als Dichtungen für die feineren Armaturen (Durchgangs- und Sicherheitsventile, Abstosshähne etc.) geschliffene gusseiserne Linsen zwischen den Flanschenflächen, wie sie S. 369, Taf. 165, Fig. 3 dargestellt sind, mit sehr gutem Erfolge angewendet. Es ist sog. graues Gusseisen, wie für guten Maschinenguss von dichter, weicher und zäher Beschaffenheit zu wählen. Die Sprödigkeit des Gusseisens machte aber, wie an der gleichen Figur dargestellt ist, bei der dichten Verbindung eines Gusseisenstutzens mit dem Kesselmantel eine Zwischenlage von weichem Schmiedeisen notwendig, um ein Verstemmen zu ermöglichen.

Auch an den Sulfitkochern wird für Mannlöcher, Armaturstutzen etc. Gusseisen verwendet, es ist hier aber gegen die direkte Einwirkung der sauren Kochflüssigkeiten durch Weich- oder Hartbleiverkleidung, in manchen Fällen auch durch säurefeste Masseschichten oder Ausmauerung geschützt.

Die geringe absolute oder Zugfestigkeit des Gusseisens 1200—1800 kg/qcm und dessen Sprödigkeit und geringe Dehnung ergeben für die Armaturteile, wenn sie hohle Zylinder sind, verhältnis-

Digitized by Google

mässig grosse Wandstärken. Anzunietende und zu verschraubende Flanschen, die hohen Biegungsbeanspruchungen gewachsen sein sollen, müssen sehr kräftig ausgeführt werden; dadurch werden sie recht klobig, und die neuere Kesseltechnik ersetzt das Gusseisen, welchem durch Tempern bessere Eigenschaften gegeben werden könnte, durch Schmiedeisen oder Stahlguss, was sich wenig teurer stellt und empfehlenswert genannt werden muss.

Die Oberfläche des Gusseisens mag gegen die Sulfitlaugen ziemlich widerstandsfähig sein, bearbeitete Gusseisenflächen widerstehen den Einwirkungen unserer Sulfitlaugen aber weniger als Schmiedeisen und Stahl, wie sich aus der Zusammenstellung auf S. 388 ergibt. Für Mannlöcher und Stutzen unserer Sulfitkocher kann für die Zwischenlage Taf. 165, S 369 Kupfer statt Schmiedeisenblech genommen werden.

Stahlguss (Stahlformguss)

wird aus Tiegel- oder aus Martinöfen oder aus Bessemerbirnen direkt in feuerfeste Formen gegossen. Man darf bei gesunden Gussstücken auf 3600–6000 kg/qcm Zugfestigkeit und 20–8 % Bruchdehnung rechnen. Aus diesen Festigkeitseigenschaften ergibt sich die grosse Ueberlegenheit dieses Gussmaterials gegenüber dem Gusseisen und erklärt sich die öftere zufriedenstellende Anwendung desselben beim Kocherbau.

Kupfer.

Das Kupfer darf bei Natron- und Sulfatkochern sowie für Laugenleitungen nicht angewendet werden, da es verhältnismässig schnell angegriffen wird (Bildung von Schwefelkupfer), was neben der Zerstörung der Metallteile auch eine Verunreinigung des Stoffes mit sich bringt. Besonders stark und rasch treten die Zerstörungen bei schwefelreichem Alkali, also Sulfatlaugen auf, weniger beim reinen Sodaverfahren.

Durch verdünnte Säuren wird Kupfer nur bei Luftzutritt angegriffen, aber unsere sich während des Kochens immerfort in ihrer Zusammensetzung verändernden Sulfitlösungen greifen Kupfer stärker an (vergl. S. 388), trotzdem haben sich Kupferrohre, wie bereits S. 388 und 390 gesagt war, als Heizrohre in Sulfitkochern besser bewährt, als man erwartete.

Zu indirekten Heizzwecken haben die Kupferrohre wegen hoher Zugfestigkeit, 2000–3000 kg/qcm, grosser Dehnung (38 %) und vorzüglicher Leitungsfähigkeit für die Wärme die Hartbleirohre so gut wie ganz verdrängt.

Bronze oder Rotguss.

Die Bronze für Maschinenteile ist eine Legierung aus etwa 88–90 Teilen Kupfer, 10–12 Teilen Zinn und 2–3 Teilen Zink. Sie findet im Maschinenbau da Anwendung, wo das Eisen wegen Rostbildung Schwierigkeit bereitet (Pumpen), oder wo man die bei der Reibung unvermeidliche Abnutzung auf leicht auswechselbare Teile verlegen will (Stopfbüchsen, Kolbenringe, Lagerschalen etc.), oder wo sie sich gegen chemische Einflüsse widerstandsfähiger erweist als Eisen. Gegossene Bronze hat eine Zugfestigkeit $K_z = 2000-3000$ kg/qcm und 6 % Dehnung. Sie widersteht verdünnten Säuren und Bisulfitlösungen besser als Eisen, wenn auch weniger gut als Kupfer.

Der Versuch, den Mantel eines Sulfitkochers ganz aus Bronze herzustellen, ist ein misslungenes Experiment in Amerika geblieben. Der Kocher hielt den Druck nicht aus.

Mannlochstutzen ganz aus Bronze herzustellen, davon ist man auch zurückgekommen, da sie sehr kostspielig sind, und die billigeren gusseisernen und gussstählernen Stutzen gleiche bezw. grössere Dauer haben.

Durch Zusatz von 1–3,5 % Phosphorkupfer, welches bis zu 16 % Phosphor enthalten kann, zur Bronze werden die Festigkeitseigenschaften und die Wider-

Digitized by Google

standsfähigkeit der Legierung*) gegen chemische Einwirkung wesentlich gesteigert.

Gute Phosphorbronze soll nicht erheblich über 0,1 % (0,001 des ganzen Gewichtes) Phosphor enthalten. Die Zugfestigkeit steigt dann auf 4000 kg/qcm, die Bruchdehnung bis auf 8 % und die Widerstandsfähigkeit gegen unsere Sulfitlösungen wird erhöht; daher werden Armaturstücke und Innenteile der Sulfitkocher vielfach und vorteilhaft aus Phosphorbronze (auch wohl Künzel-Bronze, Dr. Künzels Original-Phosphorbronze genannt) hergestellt.

Aluminiumbronze besteht aus Kupfer mit 3—10 % Aluminium. Ein tüchtiger Sulfitstofffachmann (Chemiker) hat die Aluminiumbronze sehr verschieden widerstandsfähig, aber immer weniger beständig gegen Sulfitlösungen gefunden als gute Phosphorbronze.

Prof. Dr. A. Harpf hat dagegen die Aluminiumbronze wesentlich widerstandsfähiger gegen unsere Sulfitlaugen erklärt (Wochenbl. f. Papierfbk. Jg. 1897 S. 94). Er stellte Versuche an in der Weise, dass er Phosphorbronze- und Aluminiumbronze-Bleche 11 Kochungen mit durchmachen liess. Es verlor

1 qm	Phosphorbronzeblech	pro Kochung	56,94 g	an Gewicht		
1 »	Aluminiumbronzeblech	11,0 % Al	37,35 g	»	»	
1 »	»	»	10,0 % »	39,58 g	»	»
1 »	»	»	9,0 % »	32,45 g	»	»
1 »	»	»	8,5 % »	40,93 g	»	»
1 »	»	»	7,5 % »	26,10 g	»	»
1 »	»	»	5,0 % »	37,87 g	»	»

Darnach wäre ein Aluminiumbronzeblech mit 7,5 % Aluminium über doppelt so widerstandsfähig als Phosphorbronzeblech gegen Sulfitlösungen.

Die Armaturen der Sulfitkocher und Nebenapparate.

Während man bei den Natron- und Sulfatkochern sowie deren Nebenapparaten mit solide gebauten Armaturen aus Gusseisen bezw. Schmiedeisen oder Stahl gut durchkommt, erfordern dieselben für die Sulfitherstellung besonderen Schutz gegen den Angriff der zur Verwendung kommenden sauren Flüssigkeiten.

Die Firma P. Suckow und Comp., Inhaber Robert Meyer, Breslau, der Verfasser die Druckstöcke 195—208 verdankt, baut säurebeständige Armaturen als Spezialität, die infolge ausgezeichneter Dauerhaftigkeit und zweckmässiger Bauart in allen Sulfitstoff erzeugenden Ländern mit bestem Erfolge Verwendung finden.

Die Konstruktion dieser verbleiten säurebeständigen Armaturen, System Robert Meyer, besteht darin, dass in die aus Gusseisen oder Rotguss gefertigten äusseren Schutzhüllen ein Hartbleifutter, aus einem Stück bestehend, gegossen wird. Das Futter wird nach einer vorliegenden Beschreibung der Firma zunächst für sich auf Dichtsein geprüft; darnach wird das Futter mit den Hüllen verschraubt, der Deckel montiert und das Ganze, z. B. die Ventile Fig. 195 und 196, mit 20 Atm. Druck geprüft.

Fig 195 das Durchgangsventil mit Hartbleiflächendichtung ist übrigens für Sulfitlösungen besonders geeignet, während Fig 196 dasselbe mit Gummiplattendichtung besonders für Chlorkalklösungen empfohlen wird. Beide Ventilarten werden auch als Eckventile, an denen also die Ein- und Ausgangsflansche 90° zu einander bilden, geliefert, ersteres in Weiten von 20—200 mm l. Durchm., letzteres in Weiten von 10 bis 200 mm l. Durchm. Erwähnenswert ist,

*) Dr. Carl Künzel hat diese Bronze Phosphorbronze genannt und sie seit 1869 auch in die Maschinentechnik eingeführt; in seinem Werke „Ueber Bronzelegierungen. Dresden. 1875. C. C. Meinhold und Söhne." hebt er die hohe absolute Festigkeit, Elastizität und Zähigkeit einfach gegossener Phosphorbronze, sowie ihre Widerstandsfähigkeit gegen saure und basische Farben hervor.

Digitized by Google

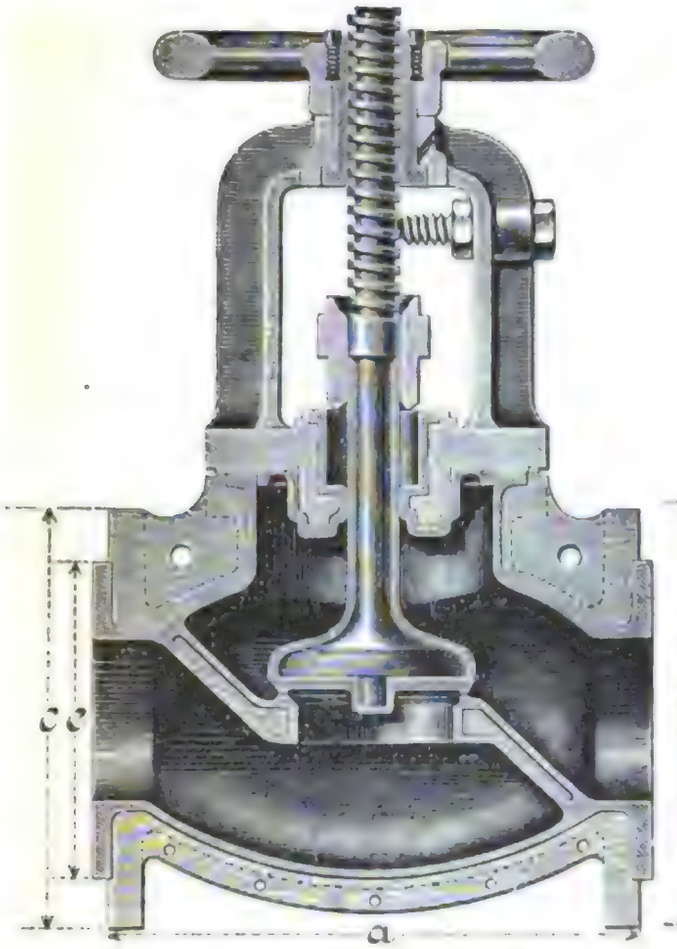


Fig. 195. Durchgangsventil. System Robert Meyer. Metalldichtung.

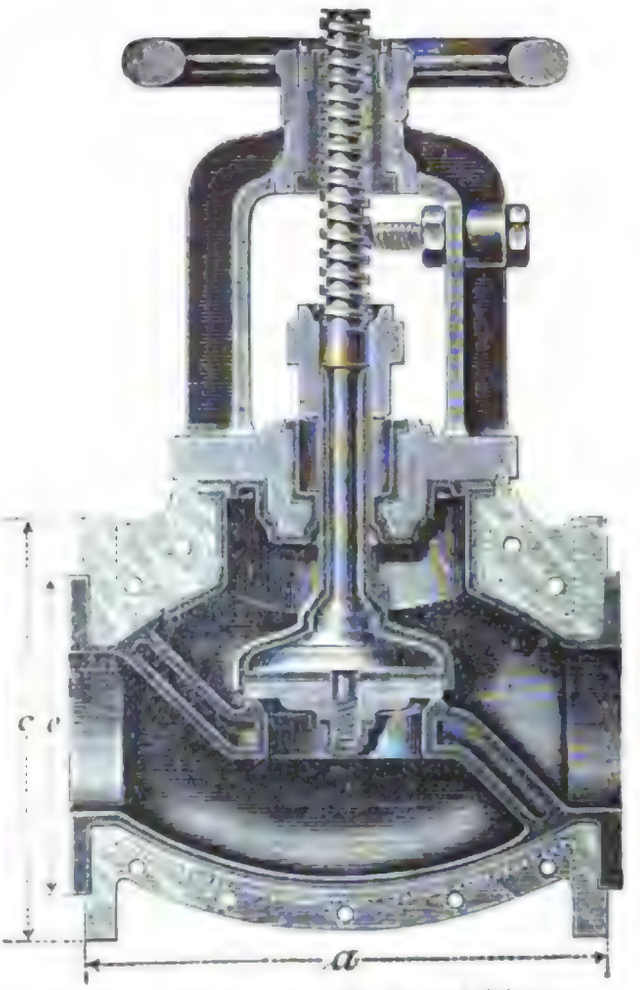


Fig. 196. Durchgangsventil. Gummidichtung.

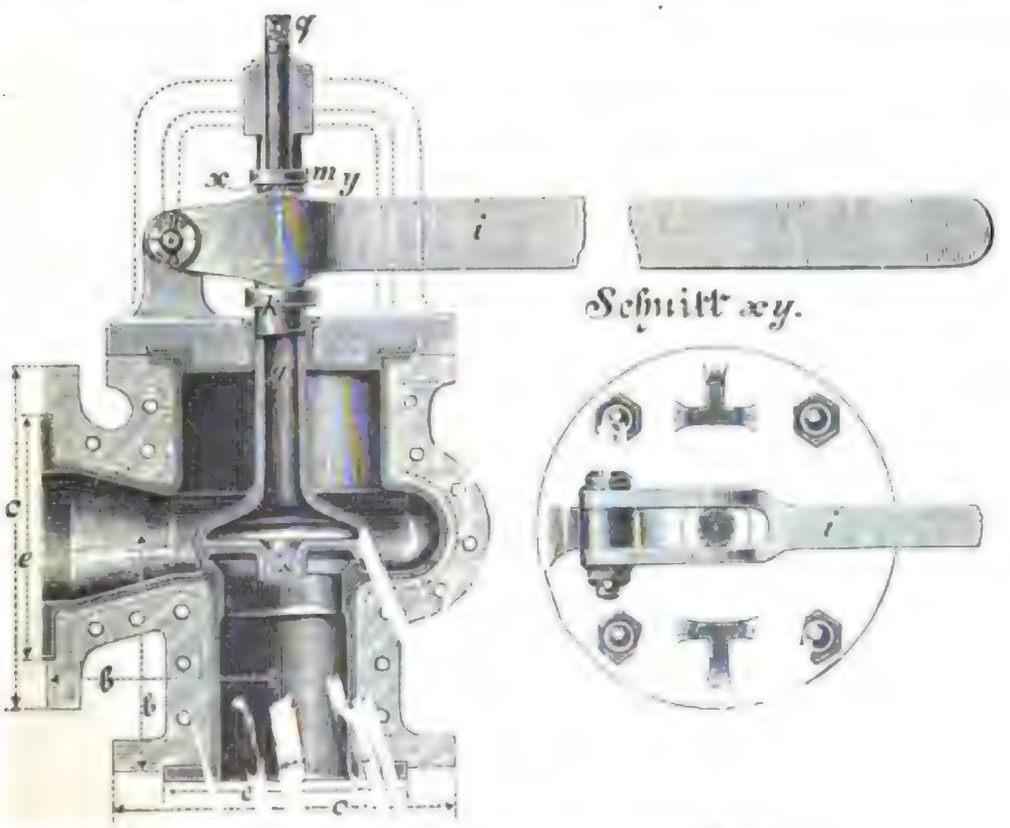


Fig. 197. Sicherheitsventil. System Robert Meyer.

Digitized by Google

dass diese Eck- und Durchgangsventile auch in Bronzegehäusen, Sitz und Kegelplatte in harter Dr. Künzel'schen Original-Phosphorbronze 10—200 mm l. Durchm. hergestellt werden. Diese haben den Vorzug, dass die Sitze und Kegel durch zwischengeratene Teile (Cellulose etc.) nicht so leicht beschädigt und undicht werden. Es ist aber zu beachten, dass Hartblei der Einwirkung der Sulfitlösungen am besten widersteht (20 Kochungen vermögen nach Angabe der Firma vom Suckow'schen Hartblei pro qdm Oberfläche nur 1 g zu lösen, nach der Löslichkeit rangieren dann Dr. Künzel's Original-Phosphorbronze, Aluminiumbronze, Phosphorkupfer und Kupfer, letzteres mit 16—18 g Verlust pro qdm bei 20 Kochungen).

Nach denselben Grundsätzen sind auch Auslaufventile von 10—200 mm Weite mit Gusseisen und Rotgusshüllen zu haben.

Fig. 197 zeigt einen Längs- und Querschnitt eines Sicherheitsventiles für Sulfitkocher, die mit Gusseisen oder Rotgusshüllen 20/200 bezw 10/200 mm l. Durchm. ausgeführt werden; dieselben werden auch in T-, Bogen- und Stutzenform sowie auch mit Absperrvorrichtung ausgeführt. Endlich werden Sicherheitsventile in Gehäuse, Sitz und Ventil ganz aus Dr. Künzels' Originalphorphorbronze, gefertigt.

Selbstverständlich ist, dass auch T-Stutzen, Bogenstücke etc. für widerstandsfähige Rohrleitungen nach den dargelegten Prinzipien verlangt und ausgeführt werden.

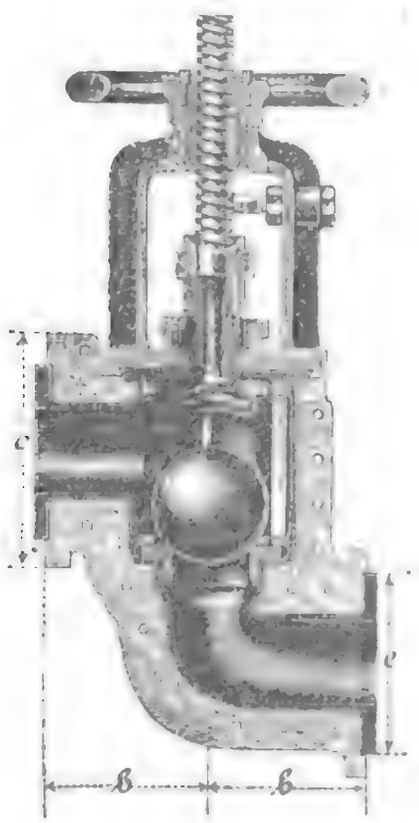


Fig. 198. Speiseventil. System Robert Meyer.

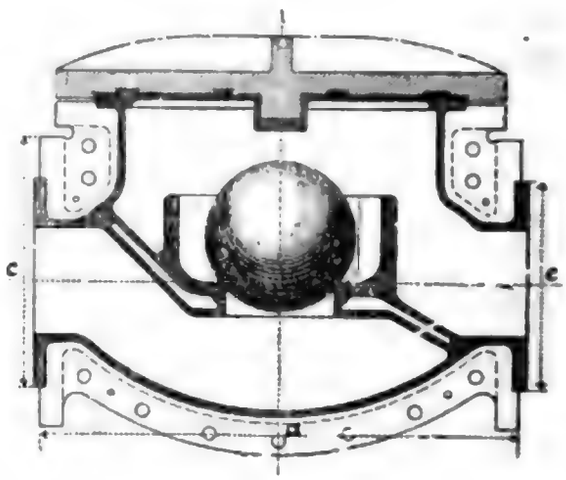


Fig. 199. Speiseventil. System Robert Meyer.

Fig. 198 verdeutlicht ein abstellbares Hartblei-Kugelspeiseventil, welches 50 bis 200 mm l. Durchm., Fig. 199 ein Durchgangs-Kugelspeiseventil, welches 50—120 mm l. Durchm. geliefert wird, und Fig. 200 stellt ein Hartblei-Niederschraubventil mit wulstartiger Membrane ohne Schraubenlöcher dar, wie sie jüngst eingeführt sind.

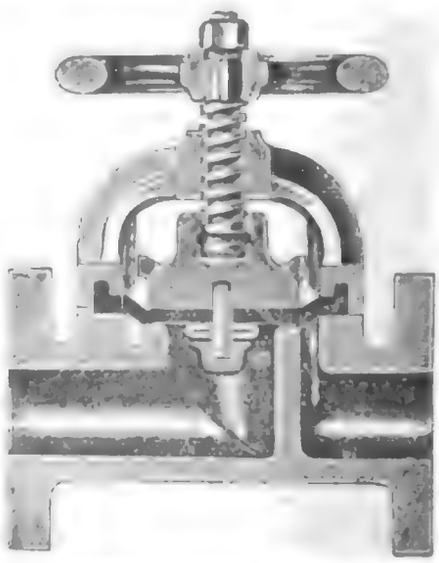


Fig. 200. Niederschraubventil. System Robert Meyer.

Digitized by Google

Sehr wichtig sind die Ein- und Ausführstutzen für den direkten und indirekten Heizdampf bei Sulfitkochern. Diese Verbindungsteile äusserer Dampfleitungen mit dem Inneren der Kocher müssen, soweit sie innen von den Lösungen bespült werden, mit Blei verkleidet sein, oder aus Hartblei bestehen. Fig. 201 zeigt einen Suckow'schen Einführungsstutzen aus Hartblei, durch welchen das Heizrohr aus Hartblei 26 oder 40 mm l. Durchm. durchgesteckt und mittels übergestreiften Hartbleidichtungskonus und Ueberwurfmutter gedichtet werden kann. Die neben der Ueberwurfmutter sitzende zweite Mutter dient zum Befestigen des Stutzens im Kocherblech. Dem äusseren Gewindeteil für die Muttern folgt eine Achtkantverstärkung, welche in ein Loch des Kocherbleches passt, der folgende Flansch liegt mit entsprechender Verpackung von innen gegen den Kochermantel.

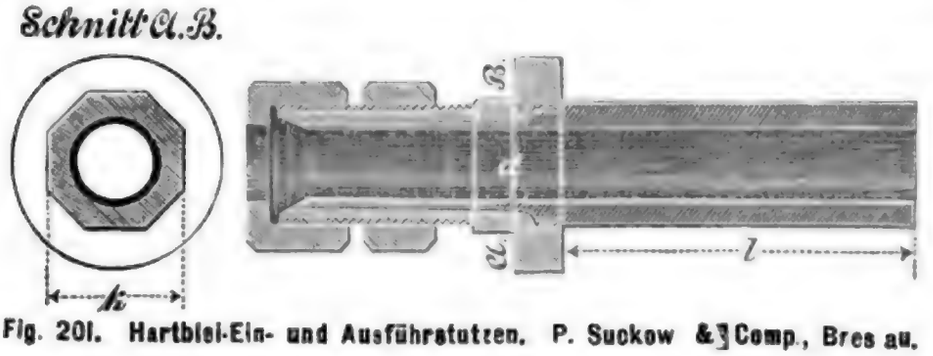


Fig. 201. Hartblei-Ein- und Ausführstutzen. P. Suckow & Comp., Breslau.

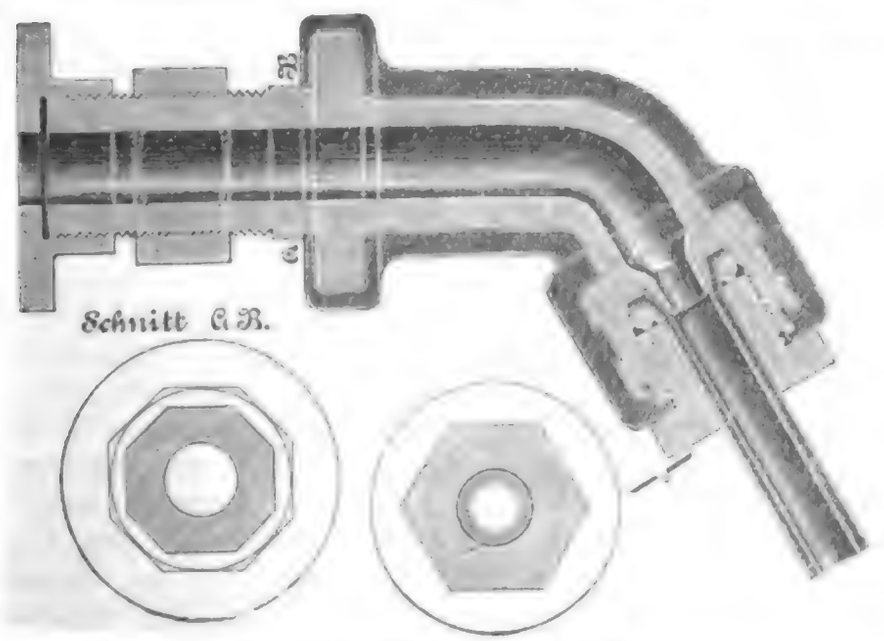


Fig. 202. Verbleiter Krümmerstutzen. P. Suckow & Comp, Breslau.

Auf Wunsch der Zellstofffabrikanten hat die Firma verbleite Rotguss-Krümmerstutzen von 26, 40 und 50 mm l. Durchm. nach Fig. 202 angefertigt. Der im Kocher befindliche Teil ist gekrümmt, wodurch ein Beschädigen oder Abbrechen des Anschlussrohres für die Heizschlange vermieden wird.

Diese Ein- und Ausführstutzen werden auch unverbleit ganz aus Dr. Künzel's Original-Phosphorbronze geliefert.

Das für Beobachtung des Kochprozesses so wichtige Thermometer mit säurebeständigen Hüllen und Befestigungseinrichtungen in der Kocherwand, Fig. 203, S. 424 ist nach früheren Angaben Mitscherlichs von der Firma konstruiert. Das winkelig abgebogene Thermometerglas steckt in einem homogen verbleiten Bronzerohr, von einem weiteren verbleiten Schutzrohr umgeben, und ragt in den Kessel hinein. Die Lösung umspült daher das innere Schutzrohr. Die Kochlösung findet auch durch entsprechende Stutzen Austritt durch das geöffnete Probierventil Fig. 204, S. 425 rechts und die Lösung ermöglicht durch Oeffnen eines weiteren Probierventiles links die Betätigung des Manometers. Die Fig. 203 mitgezeichneten Stutzen sind etwas länger und um 90° gedreht zu denken, so dass nach der Zusammenstellung des Ganzen die Fig. 204 entsteht.

Ausser den bereits genannten und dargestellten Armaturstücken werden noch Federmanometer (100 und 150 mm Zifferblattdurchmesser) mit Platin- oder Silber-

Membrame und besonderer hydraulicher Schutzvorrichtung für die Manometerfeder gegen Einfluss der Säure, Quecksilbermanometer, Hartbleihähne, Hartbleibodenstöpsel, Aräometerständer, selbsttätige Lufteinlassventile mit Federbelastung, sowie Pumpen mit Zubehör verschiedenster Konstruktion und Grösse geliefert.

Fig. 205 gibt das Arrangement eines zweifachen Pumpwerkes (zwei einfachwirkende Pumpen) mit Riementrieb. Die Pumpen haben Porzellan-Tauchkolben mit nach Fig. 206 konstruierten, gut bewährten, säurebeständigen Stopfbüchsmetallpackungen. Die Kugelventile haben Porzellankugeln. Pumpenzylinder und Ventil-

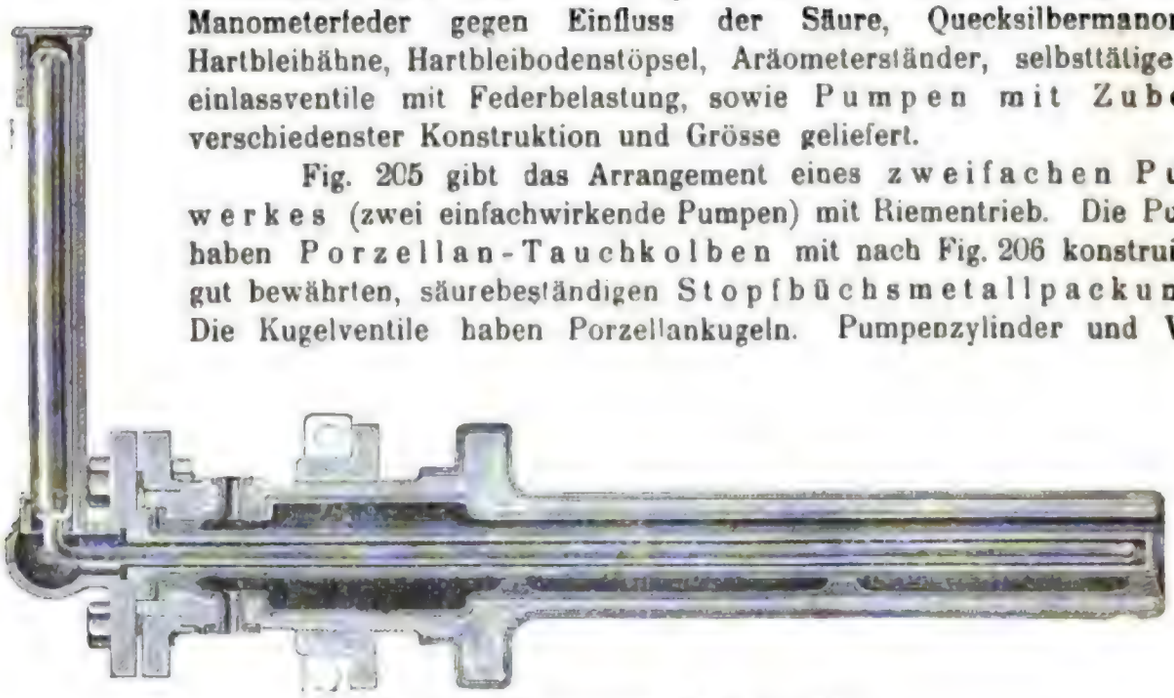


Fig. 203. Thermometer für Sulfitkocher.

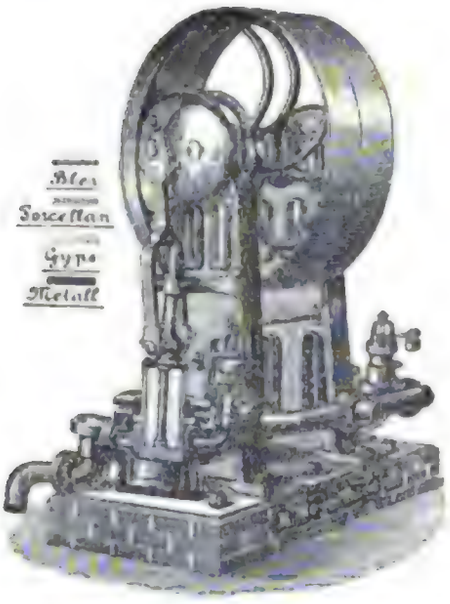


Fig. 205. Verbleite Transmissionspumpen System R. Meyer.

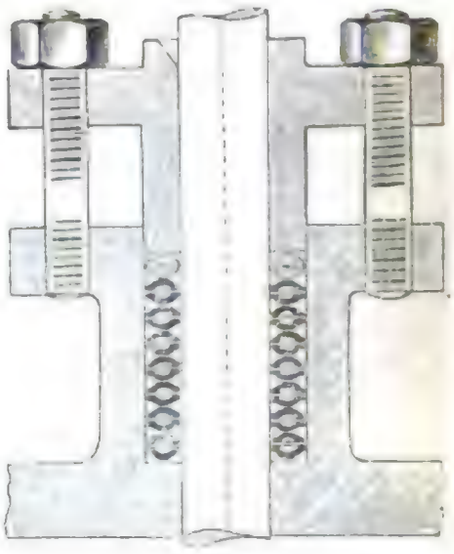


Fig. 206. Stopfbüchs-Metallpackung aus flachen Hohlringen. System P. Suckow & Comp.

gehäuse sind, soweit die sauren Flüssigkeiten aufgenommen und geführt werden, mit Blei belegt.

Fig. 207 zeigt die Konstruktion der Hartblei-Säureheber (Ejektoren) mit Hüllen aus Gusseisen, die kleineren Heber werden ganz aus Hartblei hergestellt.

Verbleite Handspeisepumpen, Hartblei-Saug- und Druckventile, Hartbleifussventile und Hartblei-Windkessel mit Gusshüllen, sowie Schieber von 50–250 mm l. Durchm welche als Ausblaseschieber für Zellstoffkocher gut geeignet sind, werden geliefert. Eine Darstellung der einfachen, soliden Bauart der Ausblaseschieber gibt Fig. 208. Nur das Handrad und der untere Verschlussbügel sind aus Eisen, alles übrige ist aus Ia. Dr. Künzel's Original-Phosphorbronze. Die Dichtungen des Schiebers sind aus Hartblei und können

Digitized by Google

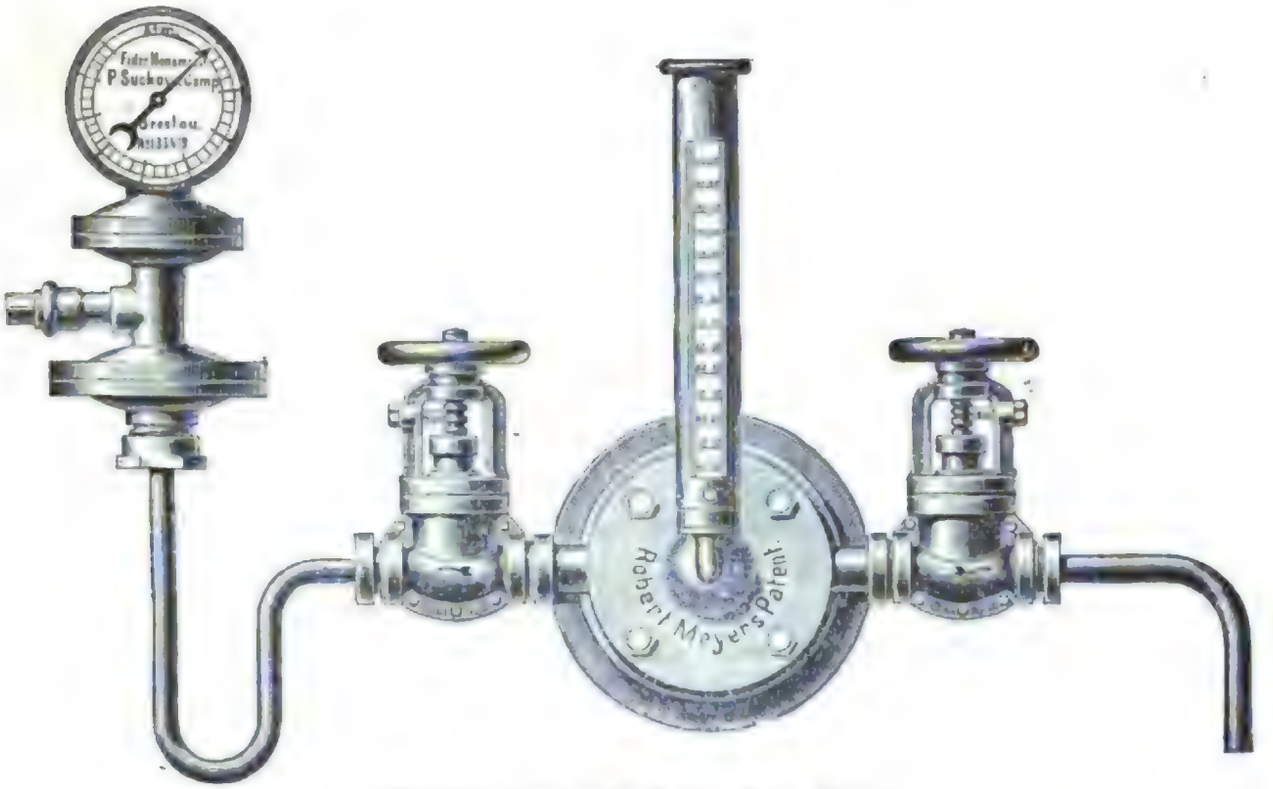


Fig. 204. Probier-System nach R. Meyer.

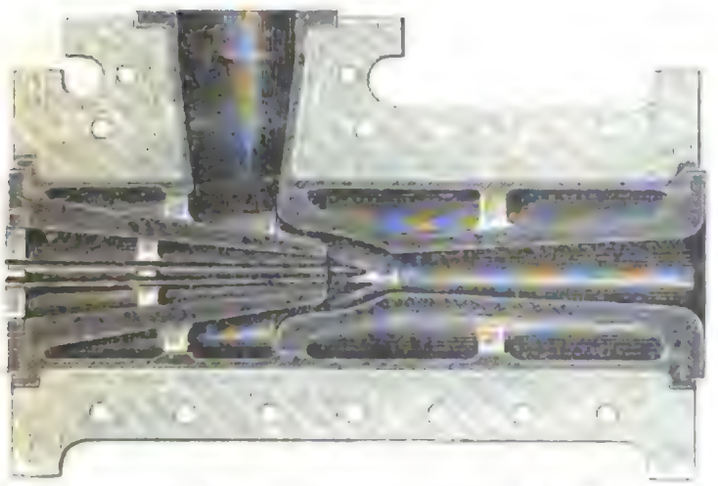


Fig. 207. Säure-Heber. System R. Meyer.

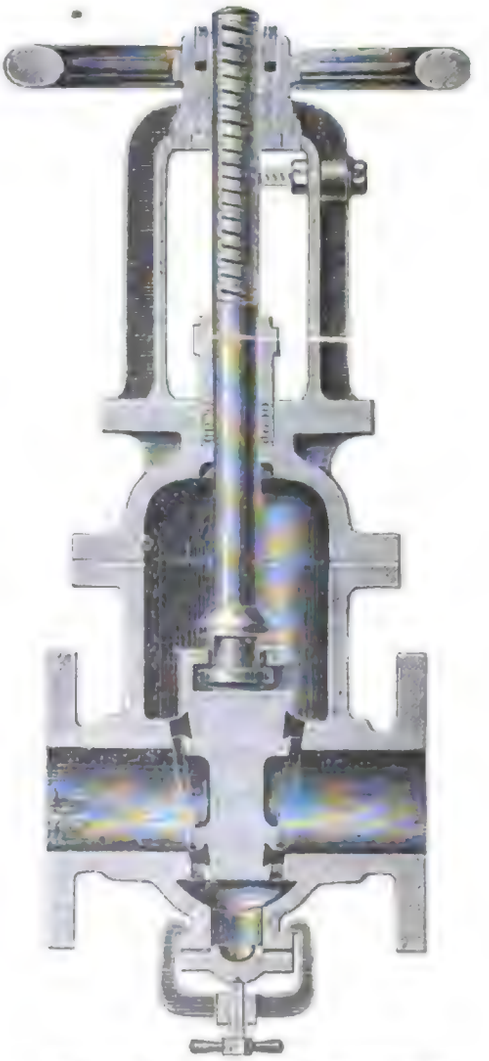


Fig. 208. Stoff-Ausblaseschieber.

mit Hilfe einer mitgelieferten Kegel-Verbleiungsform nach Abnützung oder Undichtwerden der früheren Dichtungen in der Zellstofffabrik selbst erneuert werden. Ein Abdrehen der Verbleiung ist nicht erforderlich.

Auch alle feineren Armaturen für Apparate, in denen schweflige Säure und deren Lösungen hergestellt und angewendet werden, wie Flüssigkeits-Standzeiger (Wasserständer), Messapparate etc., sind in säurebeständiger Ausführung bei P. Suckow & Comp. Breslau zu haben.

Digitized by Google

Vorliegende Zeugnis-Abdrucke besagen, dass die Firma sich seit 1880 mit Fabrikation und Lieferung säurebeständiger Armaturen für Schwefelsäurefabriken beschäftigte. 1882 kamen als neue Besteller die Sulfitzellstofffabriken hinzu, und es wird von einzelnen Beziehern 15jährige und längere Haltbarkeit der verbleiten Ventile etc. System R. Meyer bezeugt.

An dieser Stelle sei auch auf die S. 416 schon erwähnte, als Herstellerin verbleiter Armaturen, Pumpen etc. seit lange in der Zellstoffindustrie gut eingeführte sächsische Firma Bleiindustrie-Aktiengesellschaft vorm. Jung & Lindig Freiberg i. Sa. nochmals hingewiesen.

Es sei hier noch besonders die Notwendigkeit hervorgehoben, Rückschlagventile in die Dampfzuleitungen für Sulfitkocher mit direktem Dampf einzuschalten.

Für Ventilsitze hat sich Silber sehr gut bewährt, eine Abnutzung findet nur mechanisch durch Reibung statt; die Verteuerung durch den höheren Metallwert macht sich im Betriebe schnell bezahlt.

Weitere Materialien der Stoffkocher.

(Fortsetzung zu S. 420.)

Hydraulischer Kalk oder Zement.

Unter hydraulischem Kalk verstand man ursprünglich kohlensauren Kalk mit 10—30 % tonigen, in Salzsäure unlöslichen Beimengungen, wie er sich an der englischen Küste des Kanales u. a. O. vorfindet. Das natürliche Material wird in Kalköfen gebrannt, wodurch ein Teil des Kalkes sich mit der Kieselsäure des Tons verbindet. Ein anderer Teil des Kalkes geht erst beim Anrühren mit Wasser eine derartige Verbindung ein, dass dadurch ein Erhärten des Zementes herbeigeführt wird. Man erhält auf diese Weise den festen, sehr wasserbeständigen Roman-(Parkers-) Zement, der schnell und sehr gut bindet. Das Erhärten des Zementes beruht auf dem Binden von Wasser, im Gegensatz zum Luftmörtel, der infolge Kohlensäureaufnahme erhärtet.

Nach Ost (Lehrbuch der chem. Technik) sollte hydraulischer Kalk oder Wasserkalk nur 10—15 % Tongehalt besitzen, übersteigt der Tongehalt 20 %, so tritt auch nach vorsichtigem Brennen kein Löschen mehr ein.

Diese natürlichen Zemente werden künstlich nachgemacht. Man mischt Kalk und Ton in richtigem Verhältnis, formt Ziegel daraus, trocknet und brennt sie bis zur Sinterung. Die erhaltenen Stücke werden sortiert, auf Steinbrechmaschinen zerkleinert und zu feinstem Pulver gemahlen; auf diese Weise erhält man Portlandzement von hell bis dunkel graugrünlicher Farbe, der mit sp. G. 3,1 wesentlich dichter als Romanzement ist. Portlandzement kann leichter in gleichmässiger Beschaffenheit hergestellt werden, er zieht weniger begierig Feuchtigkeit und Kohlensäure aus der Luft an, bindet langsamer und wird von den hydraulischen Mörteln am meisten geschätzt. Im Durchschnitt enthält Portlandzement

60,05 % Kalk
1,17 % Magnesia
7,50 % Tonerde
3,34 % Eisenoxyd
0,80 % Natron
1,82 % schwefelsauren Kalk
24,31 % Kieselsäure.

Ein Mörtel aus 3 Gewichtsteilen Normalsand und 1 Gewichtsteil Portlandzement soll nach eintägiger Erhärtung an der Luft, 27 tägiger Lagerung in Wasser, also nach 28 Tagen Erhärtungszeit, eine Zugfestigkeit von 16 kg/qcm und eine Druckfestigkeit von 160 kg/qcm besitzen.

Der Wert des Zementes liegt darin, dass er nach Anmachen mit Wasser steinhart wird; er soll nach 20 Minuten bis 6 Stunden aufhören plastisch zu sein. Zum steinhart werden sind 3 Monate Zeit erforderlich, die Festigkeit erhöht sich indessen noch in den nächsten zwei Jahren. Beim Erhärten nimmt der Zement allmählich 12—20 % Wasser auf; die Aufnahme des Wassers ist vollendet, noch ehe

Digitized by Google

der Zement seine grösste Festigkeit erlangt hat.

Bleiglätte, Bleioxyd, PbO,

wird beim Abtreiben des Silbers aus dem Werkblei gewonnen. Bei schnellem Erkalten des Bleioxydes bildet sich gelbliche, bei langsamem Abkühlen rötliche Bleiglätte; sie besteht aus leicht zerreibbaren, sich glatt anfühlenden Schuppen vom spezifischen Gewicht 9,36. Sie löst sich in 7000 Teilen Wasser, ferner in Säuren und Alkalien.

Wasserglas

ist ein in Wasser lösliches kieselsaures Alkali. Man unterscheidet Kali-, Natron- und Kali-Natron-Wasserglas, letzteres Doppelwasserglas genannt. Für Kocherauskleidung wird es in flüssigem Zustande mit etwa 33 pCt. kieselsaurem Alkali verwendet, im Handel als einfach Wasserglas. Es kommt auch noch mit 66 pCt. kiesels. Alkaligehalt Doppelwasserglas vor. Weiter oben war von Herrn Ingenieur F. Schilde mitgeteilt, dass man in Amerika 34 % Wasserglas vor dem Gebrauch kocht.

Wasserglas-Bezugsquellen:

van Baerle & Co., G.m.b.H., Worms a. Rh.
van Baerle & Sponnagel, Spandau.
Chem. Fabrik Klug & Wolff, Dehnitz-Wurzen, Sachsen.
» » Sievert, Deuben, Sachsen.
Henkel & Co., Düsseldorf.
Wöllner'sche Wasserglasfabriken, Ludwigshafen a. Rh.

Asbest

ist ein Mineral und stellt eine Abart der Hornblende dar. Es ist meist eisenfrei. Näheres in II. B. S. 85 unter Füllstoffe.

Glyzerin, Oelsüss, $C_3H_8O_3$

wurde 1779 von Scheele entdeckt, ist eine syrupartige, farb- und geruchlose Flüssigkeit, die sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen lässt. Glyzerin hat bei 15° C. 1,265 sp. G., gefriert bei — 40° C. Es verdampft bei 100° C. merklich, siedet bei 290° C. Bis 150° C. erwärmt, entzündet es sich leicht und verbrennt mit blauer Flamme. Glyzerin ist sehr hygroskopisch und nimmt aus der Luft das gleiche Gewicht Wasser auf. Es löst Kalk, Bleioxyd, Eisenoxyd, viele Salze etc. auf.

Schwerspat, $BaSO_4$.

Der natürliche Schwerspat ist fast reiner schwefelsaurer Baryt, dessen spezifisches Gewicht 4,3—4,5 ist. Näheres auch über künstlich gewonnenen Schwerspat siehe II. B. S. 87/88.

Mörtel, Auskleidungs- u. d Ausfuge-Material für Sulfitk. her.

Verfasser liess 1886 einen liegenden Mitscherlich-Kocher mit reinem mit Wasser angemachten sogenannten säurebeständigem »Schieferdecker«-Zement ausmauern. Er war 6½ Jahre anstandslos und dann noch 5 Jahre im Betrieb. Bei Ausmauerung eines gleichen Kochers wurden ⅕ Schieferdecker-, ⅘ Lauterbacher(Schweiz)-Zement gemischt und sog. säurebeständige, helle, unglasierte Ziegel mit sich deckenden, aber etwa 10 mm weiten Fugen verwendet; er war nur 9 Jahre in anstandslosem Betriebe. (Man vergleiche S. 386 und 387.) Curtis und Bangor erwarben 1892 das amerikanische Patent 513 892*) auf Röhren mit innerem Zementmantel.

Nach G. Türk (siehe vorn S. 392) verwandte Wilh. Wenzel in Wien zur Herstellung einer säurebeständigen Auskleidung der Sulfitkocher eine Mischung von Zement oder hydraulischem Kalk, Chamotte-Sand und Wasserglas. Die Wenzelmasse soll zusammengesetzt sein: die feine, zum

*) Amerikanisches Patent No. 513 892.
(Veröffentlicht in der Official gazette of the United States patent office am 30. Januar 1894)
Abblaserohr für Stoffkocher.
Charles Curtis, Newton, Mass. und Nathaniel M. Jones Bangor, Me.
Hinterlegt 19. November 1892. (Kein Modell.)

Patentanspruch: Eine Röhre, bestehend aus einem äusseren Metall-Mantel, einer von diesem getrennten Verkleidung bestehend aus runder, im genannten Mantel eingesetzten Zementröhre, einer zusammenhängenden, zwischen genannter Verkleidung und Mantel eingebrachten Zementfüllung und Ringen aus nicht rostendem Metall, die sich entlang den Enden des Raumes zwischen dem Metall-Mantel und der Rohrverkleidung erstrecken zwecks Festhaltens der Verkleidung und Füllung innerhalb des Mantels, wie beschriebe

Digitized by Google

Versetzen der Kocherplatten und zum Ausfugen aus 5 Teilen Chamotte, 3 Teilen hydraulischem Kalk; die grobe, zur Herstellung des Schutzmantels zwischen Eisen- und Steinplatten, aus 8 Teilen Chamotte, 8 Teilen hydr. Kalk. Das Wasserglas wurde von Sievert in Deuben mit sp. G. 1,342 bezogen; es soll möglichst wenig freies Alkali enthalten.

Nach Guido Bärwaldt D.R.P. No. 70477*) vom 31. Januar 1893 wird Glyzerin und Bleiglätte verwendet. Die Bleiglätte muss sehr fein gemahlen sein, und es darf nur wenig davon auf einmal angerührt werden, denn die Masse erhärtet sehr rasch, hält dann aber vorzüglich.

Nachdem E. Meurer, Palmer Falls N.-Y. am 30. Dez. 1892 sein amerik. Patent 514 374†) hinterlegt hatte, meldete er am 1. Juni 1893 also 4 Monate nach Bärwaldt sein amerik. Patent 514 197††) an.

Nach dieser geschichtlich feststehenden Folge ist die Ausbleiung und Ausmauerung nicht nur, sondern auch die Anwendung säurebeständiger Mörtel unter Benützung von Wasserglas oder Glyzerin und Bleiglätte von Deutschland nach Amerika gekommen.

Wie S. 395 und 396 dargelegt war, wird für die grossen amerikanischen Kocher eine Wasserglasmasse vorwiegend angewendet, während in Deutschland die Bleiglätte-Glyzerinmasse sehr gelobt wird.

Ueber die Eigenschaften verschiedener Mischungen der verschiedenen oben besprochenen Materialien erfahren wir aus Rezepten, Patenten und Versuchen einiges Bemerkenswerte.

Säurefester Kitt nach G. Lunge.*)

Feinpulveriger, körniger (nicht faseriger) Asbest wird mit einem Gemisch von konzentrierter Wasserglaslösung und etwa 20 fachem Volumen Wasser zu einem dicken Teig geknetet. Dazu knetet man noch so viel feingemahlenen Schwerspat, als der

*) Deutsches Reichspatent No. 70 477.
(Ausgegeben am 25. Juli 1893.)
Klasse 55. Papierfabrikation.
Guido Bärwaldt in Pulverkrug bei Frankfurt a. O.
Verfahren zur Herstellung einer Auskleidung für Zellstoff-Kocher.
Patentiert im Deutschen Reich vom 31. Januar 1893 ab.

Patentansprüche:

1. Herstellung einer Auskleidung für eiserne und überhaupt metallene Zellstoff-Kocher, bestehend entweder im Auftragen
   a) einer breiigen Mischung von Bleiglätte und Glycerin direkt auf die gereinigte Innenwand, oder
   b) einer zuerst auf die metallische Innenfläche aufgebrachten Grundschicht von passender Stärke, welche aus reinem oder mit säure- und feuerbeständigen Stoffen vermischtem Zement besteht, und darauf stattfindendem Verreiben und Ueberdecken dieser Grundschicht mit einer breiigen Mischung von Bleiglätte und Glycerin.
2. Die Anwendung der unter 1a) angegebenen breiigen Mischung von Bleiglätte und Glycerin als Mörtel bezw. Bindemittel beim Auslegen eiserner oder metallener Zellulose-Kocher mit säurebeständigen Steinen oder Platten.

†) Amerikanisches Patent No. 514 374.
(Veröffentlicht in der Official gazette of the United States patent office vom 6. Februar 1894.)
Kocher.
Eugen Meurer, Palmer, N.-Y.
Hinterlegt 30. Dezember 1892 (Kein Modell.)

Patentanspruch: Die Verbindung des Aussenmantels eines Stoffkochers oder ähnlichen Gefässes mit einer Bleiverkleidung, angebracht als zusammenhängende Platte an der Mantelinnenfläche, und einer inneren Verkleidung von säurebeständigen, an die Bleiverkleidung anschliessenden Blöcken.

††) Amerikanisches Patent No. 514 197.
(Veröffentlicht in der Official gazette of the United States patent office vom 6. Febr. 1894.)
Kocher.
Eugene Meurer, Palmer Falls, N.-Y.
Hinterlegt 1. Juni 1893. (Muster.)

Patentanspruch: 1. Ein an seine Innenseite mit einem aus Bleiglätte und Glycerin zusammengesetzten Zement verkleideter (überzogener) Kocher.

2. In einem Stoffkocher die Verbindung einer Zementverkleidung, zusammengesetzt aus Bleiglätte und Glycerin und einer inneren Schutzwand, hergestellt aus Ziegeln oder Stein in dasselbe Material gelagert, wie beschrieben.

*) Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation II. Aufl. S. 78.

Digitized by Google

Teig noch aufnehmen will. Dieser Kitt wird in der Wärme bald sehr hart und widersteht den Säuren ausgezeichnet, indem die freiwerdende Kieselsäure deren Eindringen in die Poren verhindert. Der Kitt wird aber in frischem Zustande durch Wasser (selbst kaltes) erweicht und zerstört.

Säurefester Anstrich.

Franz. Patent 231 550 von M. Carré.

Reiner, äusserst fein gepulverter Asbest wird mit syrupdicker Lösung von Natronwasserglas innig zusammengerieben, und der so erhaltene Teig mit Wasserglaslösung verdünnt. (Das Wasserglas muss möglichst wenig freies Alkali enthalten.) Zement- u. dgl. Oberflächen 2–3 mal damit bestrichen, werden von Säuren und Gasen nicht angegriffen. Wenn man glasierte Steingutkacheln mit dem Teig zusammenkittet, so erhält man ein Mauerwerk, welches den konzentriertesten Säuren widersteht.

Versuche eines Zellstofffabrikanten (Chemikers).

Bei Versuchen der Kocherauskleidung nach 8tägiger Ruhe für die Ausmauerung waren Mörtel aus Asbestmehl mit Wasserglas, ferner Asbestmehl, Schwerspat und Wasserglas, wie sich voraussehen liess, nach dem ersten Koch nicht erhärtet; dagegen erhärtete Mörtel aus 1 Teil Asbestmehl, 1 Teil Schwerspat, 1 Teil Chamotte, 1 Teil Kalk und Wasserglas sehr gut.

Die Erhärtung erfolgt, weil sich kieselsaurer Kalk bildet.

Nach Angabe eines Lieferanten soll besonders präparierte (chem. reine) Bleiglätte mit extra präpariertem Glyzerin in nachfolgenden Mischungsverhältnissen die beigefügte Erhärtungszeit brauchen:

Glätte	Glyzerin	
1000 g	100 ccm	4 Minuten
1000 »	120 »	5—6 »
1000 »	130 »	etwa 2 Stunden
1000 »	140 »	» 12 »

Da man für einen verarbeitbaren Mörtel bedeutend mehr Glyzerin braucht, so muss man auch viel längere Zeiten zur Erhärtung vorsehen.

Die Auskleidung eines Sulfitkochers nach Bärwaldt beschreibt Schubert*) wie folgt.

Der Kocher wird zunächst auf der Innenwand durch Abbeizen mit Säure und durch Scheuern vollständig von Oxyd etc. befreit, darauf mit einer durch Wasser, Kali- oder Natronlauge, Wasserglas, Kalkmilch oder dergleichen verdünnten Zementschicht in Stärke von einigen cm versehen, wobei der Zement entweder ganz rein, oder mit reinem Kiessand, gepulvertem Glas, gemahlener Chamotte oder dgl. vermengt sein kann. Bevor diese Grundschicht aus Zement sich gesetzt hat, verreibt man dieselbe tüchtig mit einer breiigen Mischung von Bleiglätte und Glyzerin und überdeckt die Zementschicht mit der letzten Mischung um eine gewisse Stärke. Die Auskleidung erhärtet verhältnismässig rasch und bildet eine glasige harte, von den Säuren undurchdringliche sehr haltbare Bekleidung.

Ein anderer Fachmann empfiehlt die direkte Belegung des Kocher-Eisenmantels mit einer Grundschicht aus 3 Lagen zu je etwa 25 mm Dicke aus einer Mörtelmischung von 7 Teilen Chamottegries, 5 Teilen Zement, 1 Teil pulverisiertem Glas und 1 Teil langfaserigem Asbest. (Der Asbest kann aber auch durch gleiches Gewicht Chamottegries oder pulverisiertes Glas ersetzt werden.)

Der Mörtel wird durch Zufügen von etwas Wasserglas schneller erhärtend präpariert.

Auf diese Grundschicht kommt dann ein Belag säurebeständiger 40 mm dicker Platten, in gleichem Mörtel gelegt; die 6—8 mm breiten Fugen werden mit reinem Zement oder mit einem Kitt aus Glyzerin und Bleiglätte sorgsam verstrichen. Die breiten Fugen sind zu empfehlen, um sie

*) M. Schubert. Zellulosefabrikation, 1897. S. 137.

Digitized by Google

an sich undicht erweisenden Stellen mit einem Kreuzmeissel ausstemmen und sorgfältig frisch verstreichen zu können.

Wie schon aus den Patentansprüchen Bärwaldt's, Fussbem. S. 428, hervorgeht, kann man auch das Gemenge aus Bleiglätte und Glyzerin direkt auf die gereinigte Eisenfläche des Kochers auftragen, jedoch ist in diesem Falle das Aufbringen mühsamer, als wenn eine Zementschicht darunter ist, und wegen grösserer Dicke der Schicht auch viel teurer.

Die von Bärwaldt beschriebenen Gemische werden auch als Mörtel zum Versetzen der säurefesten Steine der inneren Verkeidungsschicht benutzt.

Meurer schreibt in der Ausführung seines Patentes (Patentansprüche Fussnote S. 428) 100 Teile scharf getrocknete Bleiglätte und 12 Teile reines Glyzerin vor. Die Mischung wird angerieben und in 3—4 mm dicker Schicht auf den Eisenmantel gestrichen. Auf diese Schutzschicht kommen die Kacheln in gleich zusammengesetzten Mörtel gelegt.

Henry W. Stebbins verfährt nach Amerik. Patent 528 339 bei der Kocherauskleidung so, dass er sich mit einer Portlandzementschicht zunächst eine innere glatte Oberfläche schafft und diese mit Blei, welches mit in den Zement reichenden Bleinieten befestigt wird, belegt; auf die dicht verschmolzene Bleilage kommt eine Lage aus Portlandzement mit Asbest (schlechter Wärmeleiter) unter Beimischung von Russ, Bariumsulfat, Bleiglätte und Wasserglas. Ein passendes Mischungsverhältnis soll sein: 10 Teile Bariumsulfat, 8 Teile Glätte, 2 Teile Russ und eine Natronwasserglaslösung von 12° Bé. Dann folgt eine mit Zement eingebaute Schicht hartgebrannter poröser Ziegeln, eine weitere Schicht aus Portlandzement, Quarzsand, Russ, Bariumsulfat, Bleiglätte und Wasserglas, die hinter die innerste Schicht aus glasierten Ziegeln gegossen wird.

Das Steinmaterial für Sulfitkocherauskleidung.

Verfasser hatte in den 80er Jahren Gelegenheit, zwei Steinmaterialien zum Auskleiden der Sulfitkocher nebeneinander zu erproben. Die Formatsteine in grösseren Dimensionen einer rhein. Firma hatten die Annehmlichkeit bequemeren schnelleren Einsetzens, aber den Nachteil verschiedener Widerstandsfähigkeit oder Abnützung. Es war S. 386 von diesen Façonsteinen die Rede. Ein Bendorfer Stein gewöhnlichen Formates hatte sich nach S. 387 bei sorgsamer Verlegung nach dem Steinverband Fig. 179 besser bewährt.

Nach neuer Mitteilung (1904) der »Rhenania A.-G. für Chamotte- und Dinas-Industrie Bendorf a. Rh.« stammten die letzten bewährten Steine aus ihrer früheren Firma »Rheinische Industrie für feuerfeste Produkte, Bendorf a. Rh.« und dürfte dieses bewährte Material von der neuen Firma auch heute noch geliefert werden.

Einen Weltruf für feuerfeste Steine und Apparate aus feuerfester und säurebeständiger Masse besitzt Fr. Chr. Fikentscher, G. m. b. H., in Zwickau, Sachsen.

Von einem erfahrenen Fachmanne wurden mir ferner die Fabrikate der Akt.-Ges. für Glasindustrie, vorm. Friedr. Siemens, Dresden, empfohlen.

Die Firma schreibt über Zellulosekocher-Auskleidung:

Wir lassen unser säurefestes Material für betreffende Zwecke auf Grund genauer chem. Untersuchungen und unter strengster Kontrolle anfertigen und liefern ein stets gleichmässiges, den höchsten Ansprüchen an Haltbarkeit genügendes Fabrikat, welches frei von allen schädlichen Stoffen und vollständig säurefest ist. Es hat weisse Farbe und hohe Feuerfestigkeit (Segerkegel 31 oder 1750° C Schmelztemperatur), es wird glasiert und unglasiert geliefert. Für Zellulosekocher stellen wir Platten her, die in der Regel 6 cm stark doppellagig Verwendung finden. Wir haben 30—40 Formen, so dass sich jede Rundung und jedes Gewölbe nach entsprechendem Ausfugen vollkommen glatt daraus herstellen lassen. Unser Ia. säurefestes Material ist ein denkbar

Digitized by Google

schlechtester Wärmeleiter, man hat daher wenig Wärmeausstrahlung und nicht nötig, die Kocher mit Verpackung oder Wärmeschutzmasse zu umhüllen. Sollen Kocher im Winter verkleidet werden, so muss der Raum geheizt werden.

Die Preise schwanken je nach der Grösse der Kocherplatten für diese zwischen 40 und 50 M., für hydraul. Zement beträgt er 45 M. pro 1000 kg.

Nach erfolgter Auskleidung muss der Kocher etwa 2 bis 3 Wochen mit Wasser gefüllt stehen, damit der hydraul. Zement in den Fugen gut abbindet.

Die mir von demselben Fachmanne empfohlene Aktien-Gesellschaft Möncheberger Gewerkschaft Cassel« schreibt im Dez. 1904:

»Wir liefern seit Jahren hochsäurefeste Auskleidungen*) für die Sulfitkocher.

*) Technisch-chemisches Laboratorium Cassel
Dr. Uffelmann, Cassel, 5. März 1903.
Oeffentliches Laboratorium
J-Nr. 22015.
Attest
für
Aktien-Gesellschaft Möncheberger Gewerkschaft, Cassel.

Die antraggemäss dahier ausgeführte Untersuchung der mit Begleitschreiben vom 25. v. Mts. am 25. v. Mts. eingegangenen Probe: Chamottesteine befindlich in Papier bezeichnet I ergab bei der Prüfung auf Säurefestigkeit Folgendes:

Als Säuregemisch wurde ein solches verwendet, welches 25 % Schwefelsäure und 10 % Salpetersäure enthielt. Hiermit wurde am Rückflusskühler solange gekocht, als Zeit gebraucht wird, obiges Gemisch bei kleiner Flamme auf ca. 50 % Schwefelsäure zu konzentrieren. — Um eine möglichst grosse Angriffsfläche zu haben, wurde der Stein derartig gekörnt, dass das erhaltene Produkt ein Sieb von 60 Maschen p. qcm passieren konnte, aber nicht ein solches von 120 Maschen. — Der etwa noch anhaftende Staub wurde durch Waschen entfernt. —

Die stets bei 103—105 ° Celsius getrockneten Körner verloren bei doppelter Versuchsanstellung:

beim ersten Kochen	0.0041 gr.
beim zweiten Kochen	0.0008 gr.
beim dritten Kochen	0.0000 gr.

Der Stein ist demnach hochsäurefest.

Dr. Uffelmann.

Aus beigegebener Zeichnung Fig. 209 ersehen Sie, dass wir die Verkleidung in

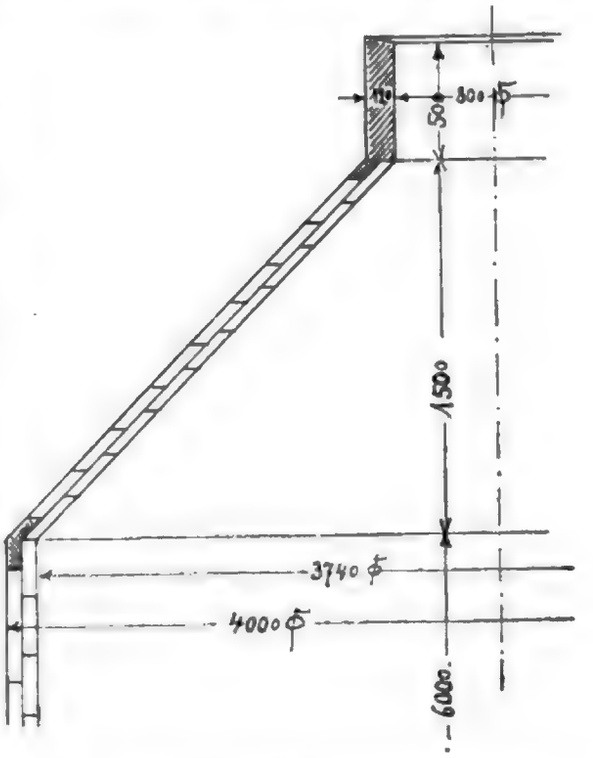


Fig. 209. Auskleidung Möncheberger Gewerkschaft Cassel.

doppelter Lage je 6 cm dick mit überdeckten Fugen ausführen. Die Auskleidung hat sich vorzüglich bewährt, sie isoliert die Kocherwandungen genügend, so dass keine (nennenswerten D. Verf.) Wärmeverluste entstehen. Absolute Säurebeständigkeit, grosse Dichtigkeit, das Vertragen von Temperaturwechsel ohne Springen oder Abblättern sind Vorzüge unserer übrigens auf der Innenseite mit hochsäurebeständiger Mineralglasur überzogenen Platten. Für die Fugen verwenden wir einen hochsäurebeständigen Kitt, welcher infolge seiner bewährten Zusammensetzung einen innigen Verband mit den Platten wie auch mit dem äusseren Eisenmantel des Kochers eingeht und so die ganze Auskleidung dauernd haltbar und absolut dicht macht.«

Vereinigte Chamottefabriken vorm. C. Kulmiz G. m. b. H., Saarau, prss. Schlesien, legen auf die Dichtheit ihres Materiales ein besonderes Gewicht. Sie wählen ein ähnliches Material für Zellulosekocher-Steine wie sie solches auch

Digitized by Google

zur Zustellung von Glower und Gay-Lussac-Türmen liefern. Sie versehen ihre Steine auf der Rückwand mit einer tiefen Waffelung Fig. 210 (unteres Bild) und die Seiten mit vertieften Rillen (oberes Bild) behufs

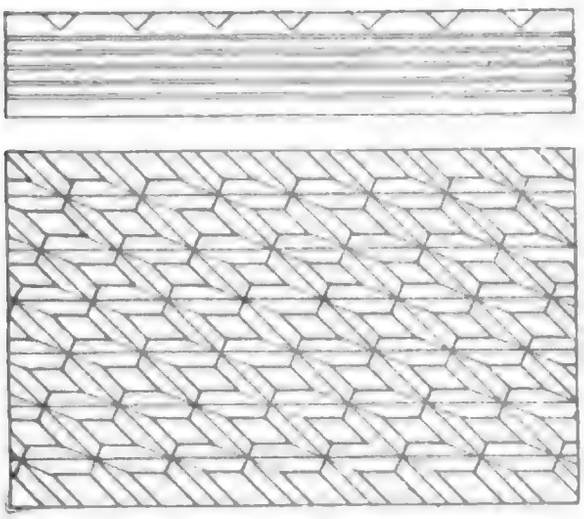


Fig. 210. Saarauer säurebeständiger Stein.

besseren Anhaftens des Mörtels. Die bemusterten weissen Platten werden neuerdings von den Sulfitfabriken bevorzugt, da sie den Säurefrass am Mantel sofort im Innern anzeigen; es werden aber auch dunkle Platten mit und ohne Innenglasur geliefert.

Um die Platten möglichst dicht zu machen, werden sie mittels Spindelpressen gepresst.

Der Preis richtet sich ganz nach Façon und Grösse sowie nach Umfang der Bestellung und liegt zwischen 10—15 M. pro 100 kg.

Verfasser erhielt prächtige Mustersteine, einen weissen Stein im Format 210 × 130 × 38 mm, einen braunen innen glasierten Stein 205 × 110 × 42 mm, jeder 1850 g wiegend.

Wenzelsteine und Wenzelmasse.

Herr C. Hartmann, Wien I, Seilergasse 14, teilte auf Anfrage mit, dass die Firma Wenzel und Hartmann seit einigen Jahren ihr Geschäft liquidiert habe Er als Nachfolger führe keine Kocher-Neuauskleidungen mehr aus, sondern beschränke sich darauf, Wenzelmörtel zu erzeugen und damit Handel zu treiben.

Das Mischungsverhältnis wird Wenzel-Zement und Wenzel-Chamotte 5 : 3 angegeben. Gebrauchsfertiger Mörtel wird mit Spezialwasserglas in kleinen Mengen (stets ein kleines Mörtelschaff, da die Masse zu rasch erstarrt) angemacht. Die ausgelaugten Fugen des inneren glasierten Kocherplatten-Belags werden mit dem Mörtel satt ausgefüllt und verstrichen. Bereits nach 1 bis 2 stünd. Pause kann wieder gekocht werden.

Wenzelmörtel stellt sich ab Wien auf 10 M., Wasserglas auf 9 M. pro 100 kg.

Ein älterer von Herrn Hartmann freundlichst mitgesandter Prospekt sagt über die säurefeste Schutzmasse Patent »Wilh. Wenzel«:

Die Verkleidung von Zellulosekochern nach Patent Wilh. Wenzel geschieht mit aus der Wenzel'schen Masse geformten, für jeden Kocher anpassenden Steinen, welche mit derselben Masse im flüssigen Zustande direkt mit dem Kesselbleche in homogene Verbindung gebracht werden. — Die Herstellung einer solchen Verkleidung dauert nur 6 – 10 Tage, je nach der Grösse des Kochers, und muss derselbe dann sogleich in Betrieb gesetzt werden. — Während ca. 10—15 Kochungen kommen kleine Nachbesserungen der einzelnen Fugen vor.*) Wenn die Auskleidung vollkommen dicht ist, wird dieselbe mit säurefesten, glasierten Platten belegt, und ist der Kocher fix und fertig.

Die Zeugnisse und Referenzen über 72 Kocherauskleidungen von 1887—1898 für stehende, liegende und rotierende Kocher ausgeführt, lauten sehr günstig.

*) Bem. eines Freundes:

Die Risse, die sich ausserdem bilden, müssen ausgespitzt und gut ausgestrichen werden. Die ersten Kochungen fallen etwas unrein aus, da von dem Material sich anfangs, ehe es völlig erhärtet ist, viele kleine Teilchen ablösen. Die Masse wird schliesslich steinhart. Im Falle irgend einer Reparatur, wobei ein Stück herausgespitzt werden muss, kann nur das beste Stahlmaterial zum Ausspitzen benützt werden.

Digitized by Google

Die Fabrik feuerfester und säurebeständiger Materialien Wilisch & Comp. Stella-Werk in Homberg a. Rhein, Berg. Gladbach und Ratibor hat die zum Teil schon oben Seite 392/3 besprochene Kocherauskleidung System G. Türk zur Ausführung übernommen. Nach Mitteilung von unterrichteter Seite hat der Ingenieur G. Türk, Karlsruhe, mehrere Kocher für den Verein für Zellstoffindustrie Dresden ausgekleidet, welche sich bei regelmässigem Ausfugen seit 1896/97 so tadellos ohne Reparaturen gehalten haben, dass die Türk'sche Ausmauerung in den letzten zwei Jahren weitere Verbreitung fand.

Die Auskleidung besteht aus einer schnell bindenden Mörtel-Mischung unter Anwendung von Wasserglas (ohne Bleiglätte), welche direkt auf den Eisenmantel aufgetragen und sofort mit säurebeständigen Kocherplatten belegt wird. Der Kocher ist gleich fix und fertig, es entfallen die Versuchskochungen und das Verschmieren von Haarrissen.

Die Wilisch'schen Kocherplatten sind hellgelb, 3½, 4, 5 und 6 cm dick, aus bestem säurebeständigen Material hergestellt, sie zeigen beim Kochen in Säuren keine Gewichtszunahme, völlige Dichtheit ohne Sprödigkeit und ohne glasigen Bruch und vertragen die vorkommenden Temperaturdifferenzen anstandslos.

Die hellgelbe Farbe der Steine verändert sich bei vorkommenden Undichtheiten im Mauerwerk in intensives Braun, was sofort selbst das ungeübteste Auge auf die geringsten Schäden aufmerksam macht, sodass eine sofortige Ausbesserung in wenigen Minuten mit der schnellbindenden Türkschen Masse vorgenommen werden kann.

Türk stellt die Auskleidung inkl. Plattenbelag je nach dem Kocherdurchmesser 10—12 cm dick her.

Das Nachfugen des Plattenbelages geschieht alle 4—6 Wochen und erfordert bei Anwendung des rasch bindenden Materiales nur 6—8 Stunden.

Fig. 211 zeigt einen so ausgekleideten stehenden Sulfitkocher.

Fig. 211. Sulfitkocher. Türk'sche Auskleidung.

Die Firma W. Kupka, Wien, liefert nach einem Prospekt säurefeste, druckdichte, elastische und wärmehaltende Schutzmasse und übernimmt die Auskleidung von Kochern nach dem System Novak-Kupka. Vorliegende Zeugnisse erweisen, dass von der Firma ausgekleidete Sulfitkocher von der Zeit bis 1896 zurück sich gut bewährt haben.

Es wird der Masse vollkommene Säurebeständigkeit, grosse Homogenität, dichtes Gefüge, innige Verbindung mit dem Eisenmantel, das Vertragen von Temperaturwechsel, gutes Zusammenhalten der Wärme und Dauer von 30 Jahren in Sulfitkochern nachgerühmt resp. von ihr erwartet.

Da die ganze Auskleidung aus einem Stück besteht und Risse sich nicht bilden sollen, so entfallen Reparaturen und Nach-

fugearbeiten; von der ersten Kochung an soll man reines Produkt erhalten. Je nach der Grösse der Kocher wird die Auskleidung 10 bis 12 cm stark ausgeführt; letztere soll, je länger im Betriebe, desto härter und widerstandsfähiger werden.

Ein Zeugnis vom 1. Januar 1903 äussert sich über die im Mai 1899 hergestellte Auskleidung eines direkt geheizten Sulfitkochers von 4,8 m Durchm., 20 m Höhe, dass die Auskleidung in den 3½ Betriebsjahren keine Risse und Durchlässigkeit gezeigt und zu keinerlei Betriebsstörung Anlass gegeben habe; sie wird als vorzügliche Auskleidung bestens empfohlen.

Stellt man sich die Frage betreffs der Kosten des Aushackens und Neuverkleidens eines Kochers mit Bleikleid und Ausmauerung in Zement einerseits und reiner Mauerauskleidung andrerseits, so wäre ein Vergleich zweier genau gleich grosser Kocher zwar erwünscht, doch wird man auch zu einem annähernd richtigen Resultat kommen, wenn man zwei verschieden grosse Kocher wählt und die Kosten pro qm Innenwand berechnet.

Ein liegender Kocher,
12 m lang, 4 m Durchmesser.
Ganzer Füllraum 120 cbm, innere Mantelfläche 150 qm, Leistung pro Koch 10 t.

Entfernung der alten Ausmauerung und des Bleikleides, Lohn	M.	500
Bleiplatten 4 u. 8 mm dick 10000 kg	„	3200
Bleilötarbeit, Lötzinn	„	940
Gerüstbau und Drehen des Kochers	„	760
12000 säurefeste Steine	„	1680
Zement, 15000 kg	„	720
6 ital. Maurer, 30 Tage	„	580
5 Handlanger, 30 Tage	„	100
	M.	8480

Kosten:

pro qm Innenfläche:	$\frac{8480}{150}$	= 56,50	Mk.
pro cbm Inhalt	$\frac{8480}{120}$	= 70,67	„
pro t Leistung mit einer Kochung	$\frac{8480}{10}$	= 848	„

Ein stehender Kocher, 7 m hoch (von Mannloch zu Mannloch), 3 m Durchm. Ganzer Füllraum 31 cbm, innere Mantelfläche 51,5 qm, Leistung pro Koch 2,32 t.

Aushacken der Ausmauerung, 560 Std.	M.	102.—
6 Mann Lohn, 2170 Stunden	„	391.—
2035 Façonkacheln	„	257.—
11 Fass Wasserglas	„	149.60
2000 kg Chamottemehl	„	65.—
980 kg Wenzel-Kalk	„	151.04
153 kg Glätte	„	43.84
32 kg Glyzerin	„	24.—
Frachten extra	„	10.52
	M.	1194.—

Kosten:

pro qm Innenfläche	$\frac{1194}{51,5}$	= 23,18	Mk.
pr. cbm Inhalt	$\frac{1194}{31}$	= 38,51	„
pr. t Leistung mit einer Kochung	$\frac{1194}{2,32}$	= 515	„

Sollen die Verkleidungs-Neukosten nur 40 Pfennige à 100 kg Stoff betragen, so müsste der Kocher mit Bleimantel 212 Kochungen vertragen, der Kocher ohne Bleimantel dagegen brauchte nur etwa 129 Kochungen aushalten. Es ist eben die Frage, ob dies langjähriger Erfahrung entspricht, oder ob diese Kosten sich zu Ungunsten der einen oder der anderen Schutzart durch davon abweichende Lebensdauern der Auskleidungen anders stellen.

Etwas verändert sich auch das Bild dann, wenn der teure äussere Eisenmantel mitspricht, indem auch er verschieden lange Lebensdauer aufweisen kann.

Nur langjährige Erfahrung kann lehren, was günstiger ist. Jedenfalls erkennt man, dass ein kranker Kocher einen sehr bedeutenden Einfluss auf die Stoffselbstkosten ausüben kann, um so mehr, als auch die oben nicht berücksichtigten, laufenden Reparaturkosten im einen und anderen Falle sich verschieden stellen werden.

Was nun die verschiedenen Ausdehnungskoëffizienten der angewendeten Materialien betrifft, so ist die Sache weniger bedenklich, als vielfach angenommen wird.

Digitized by Google

Wir haben es mit Flusseisen aussen, Blei von innen daran gut angepasst und weiter im Innern, dicht anliegend, mit der Ausmauerung zu tun. Die lineare Ausdehnung bei Temperaturzunahme von 1°C ist bei:

Flusseisen	Blei	Zement (Beton)
0,00001176	0,00002848	0,00001430

Die Schichten der Kocher seien bei 17°C Temperatur tadellos dicht anliegend hergestellt.

Bei der gebräuchlichen Ausmauerungsdicke (etwa 12—14 cm) wird der Kocher aussen nur handwarm, etwa 67°C, während das Mauerwerk innen 127—139°C (rechnen wir durchschnittlich 133°C) warm wird

Beim Eisen und Blei kommt also eine Temperaturerhöhung von 67—17 = 50°C, beim Mauerwerk von

$$\frac{(67-17)+(133-17)}{2}=\frac{50+116}{2}=83^{\circ}C$$

durchschnittlich in Betracht.

1 m Länge wird sich bei 1° Temperaturerhöhung ausdehnen

beim Flusseisen	Blei
um 0,01176 mm,	0,02848 mm;
bei 50°	bei 50°
Temperaturerhöhung	Temperaturerhöhung
um 0,588 mm	um 1,424 mm

bei Zement (Beton)
um 0,01430 mm;
bei 83° durchschnittlicher
Temperaturerhöhung
um 1,187 mm.

Die Folge davon ist, dass das ganze Gefäss, also auch Bleikleid und Eisenmantel, der grössten Ausdehnung des Mauerwerkes folgen wird. Das Blei wäre in seiner Ausdehnung um 0,237 mm auf 1 m Länge zurückgehalten, da ja der Eisenmantel noch um etwa 0,6 mm auf 1000 mm über seine Wärme-Ausdehnung hinaus durch das stärker sich dehnende Mauerwerk gedehnt wird und der Eisenmantel selbstverständlich die Ausdehnung des Bleies in Schranken hält.

Die sich hieraus ergebenden Zusammendrückungen des Bleies (0,0237 pCt. linear) und Dehnungen des Flusseisens (0,06 pCt. linear) sind so verschwindend, dass wir auch theoretisch annehmen dürfen, dieselben äussern sich auch beim Zurückgehen der Temperatur nicht in der Weise, dass die ursprünglich dicht aneinander gelagerten Materialschichten sich voneinander lösen, wenigstens ist es nicht erwiesen, dass ein schädigender Dehnungsrest etwa im Blei- oder Eisenmantel zurückbleibt, vielmehr erfreuen sich die mit Blei dicht ausgelöteten und ausgemauerten Kocher des Rufes höchster Verlässlichkeit bei vielen erfahrenen Praktikern.

Freilich bleibt die Ausmauerung der Kocher ohne Bleikleid einfacher und wesentlich billiger. Erweist sie sich ebenso zuverlässig und entsprechend dauerhaft, so gehört ihr die Zukunft.

Ueberblick über die heute zumeist gebräuchlichen Kochersysteme.

Für gelben ordinären Strohstoff sind die Kugelkocher mit direkter Dampfheizung fast allgemein in Gebrauch. (S. 56, Fig. 7.)

Für bleichbaren Strohstoff haben sich ebenfalls Kugelkocher, ferner die Sturzkocher mit direkter Dampfheizung bestens bewährt. (S. 374, Taf. 168.)

Für Natron- und Sulfat-Holzzellstoff weichen die mit direktem Feuer beheizten, liegenden, stationären und Dreh-Kocher mehr und mehr den direkt mit Dampf geheizten stehenden Kochern (S 379, Fig. 173) mit Ausblaseeinrichtungen.

Für Sulfit-Holzzellstoff verwendet man liegende und stehende ausgemauerte Kocher. Erstere durch Dampfschlange (indirekt), letztere meist direkt mit Dampf geheizt.

Die stehende Bauart findet immer mehr Anerkennung, man heizt sie neuerdings wieder wie schon 1880 die Wotz'schen Kocher (S. 383, Fig. 176) durch Dampfschlangen im unteren Drittel des Kocherraumes (sowohl Hartblei- als auch Kupferschlangen). Stehende Kocher mit direktem Dampf geheizt, gestatten schnelleres Arbeiten und ergeben einen weiteren Vorteil, wenn man den Kocherinhalt durch den unteren Kocher-

Digitized by Google

konus in ein Nebengefäss abbläst (S. 401, Fig. 191). Auch die mit innerer Schutzkruste und Heizmantel, also mit indirekter Heizung versehenen Drehkocher, System Salomon-Brüngger (S. 407), haben sich für Grössen bis zu 60 cbm Füllraum gut bewährt.

Es werden heute stehende Sulfitkocher bis zu etwa 250 cbm Füllraum ∾ 20 t Stoffausbeute gebaut. Man kann bei direkter Heizung sehr schnell (in 8 Stunden) darin fertig kochen; doch leidet bei derartiger Forcierung des Prozesses die Stoffqualität.

Füllen und Entleeren der Kocher.

Das Füllen der Kocher mit dem Kochgut, nämlich: Strohhäcksel, Holzspänen, Holzscheiben und Sägemehl, gestaltet sich je nach den Hilfseinrichtungen und der Bauart der Kocher mehr oder weniger umständlich. Es kommt darauf an, soviel als möglich von dem Rohmaterial in 1 Kubikmeter des Füllraumes mit möglichst geringer Aufwendung von Menschenarbeit einzustopfen.

Zylindrische Gefässe in vertikaler Lage gestatten vorteilhafteres Einfüllen als die seitlich ausbauschenden Kugelkocher.

Strohhäcksel wird behufs Verkleinerung des eigenen Volumens nach Lahouse (Seite 373, Figur 67) in einem Vorapparat, dem sog. Lauger, lose eingebracht und mit Lauge getränkt; dadurch setzt sich das Stroh auf einen kleineren Raum zusammen und braucht verhältnismässig wenig Raum im Sturzkocher. Arbeitet man ohne Lauger direkt in einem Kugel- oder Sturzkocher, so füllt man durch richtiges Verteilen und Eintreten des Häcksels durch einen Mann oder durch Stampfen mit einem an einem Rundeisen befestigten Stämpfel das Stroh so fest wie möglich ein, lässt Lauge ein, schliesst das Mannloch und lässt den Kocher etwa 1/4 Stunde umgehen, öffnet ihn nochmals und gibt Stroh nach; auf diese Weise gelingt es, 150–160 kg pro cbm Stroh einzufüllen. Rechnet man durchschnittlich 40 pCt. vom Strohgewicht als Ausbeute an bleichbarem Strohstoff, so ergibt sich Stoff 60—64 kg pro cbm Füllraum.

Holzspäne. Bei den alten feuerbeheizten Natronholzzellstoff-Kochern mit Siebbetrieb waren nach den Angaben S. 368 vom Gesamtraum des unteren Kocherteiles (15,8 cbm) nur 73,5 pCt. (11,6 cbm) von den Sieben erfüllt, von diesen 11,6 cbm waren wieder nur 4 fm (34,5 pCt. des Siebraumes, 25,3 pCt. des Gesamtraumes) Festholz darin. Man erreichte 44,6 kg Stoff aus einem cbm Gesamt- und fast 60 kg Stoff aus einem cbm Siebfüllraum. Dabei machte der Transport der Leersiebe, das Füllen, Eintreten oder Einpressen der Späne, Schliessen, Kippen und Einfahren der Siebe eine Menge kostbarer Handarbeit nötig, was diese Methode höchst unrationell erscheinen lässt.

Ganz anders das Füllen der stehenden Kocher aus dem darüber mechanisch heraufgeförderten Vorrat gehackter Späne. Die Füllung der viele Meter hohen senkrecht stehenden Kocher geht sehr schnell und glatt ohne Handarbeit von statten, die Späne drücken sich im unteren Teil des Kochers von selbst zusammen und brauchen nur oben eingetreten oder nachgestampft zu werden. Nach S. 379, Fig. 173, geht nur wegen des unten eingebauten kegelförmigen Siebes ein verhältnismässig sehr kleiner Teil des Gesamtraumes verloren. Nach den S. 379 gegebenen Daten sind 40 pCt. des Gesamtinnenraumes von Festholz erfüllt und 1 cbm des Gesamtfüllraumes lässt 59—63 kg Natronstoff, nach S. 434 75 bis über 80 kg gewinnen.

Diese Fülleinrichtung und Methode hat sich daher in Amerika auch allgemein auf die Sulfit-Holzzellstofffabrikation (man betrachte S. 394, Fig. 184 und S. 401, Fig. 191) übertragen, sie ist als durchaus rationell, weil Zeit und Handarbeit sparend, eingeführt und kann nicht genug empfohlen werden.

Der Vorteil der stehenden Kocher gegen liegende bezüglich der Füllarbeit leuchtet ohne weiteres ein, wenn man sich vergegenwärtigt, welchen Zeitverlust und welche Aufwendung von Handarbeit das Füllen eines liegenden 12 m langen Kochers

Digitized by Google

von 4 m Durchm. durch 2 oder 3 Mannlöcher mit sich bringt.

Es sind etwa 105 cbm Holzscheiben, Hackspäne etc. in den Kocher von 120 cbm Gesamtinhalt einzufüllen. Damit die Schlangenrohre nicht durch hineingeschaufelte Holzscheiben verdrückt werden, müssen mehrere Arbeiter in den Kocher steigen, das in Säcken herabgelassene erste Holz darüber verteilen und das nachgeschaufelte Holz zur Seite schieben, gleichmässig ausbreiten und festtreten. Mit 7—8 Arbeitern braucht man 12 bis 10 Stunden (etwa 80 Arbeiter-Stunden). Ein Arbeiter schafft also pro Stunde etwa 1,3 cbm Späne in den Kocher.

Hat man, wie es jetzt wohl allgemein der Fall ist, mit auf der Hackmaschine erzeugten Spänen zu tun, so geht das Füllen viel flotter von statten, aber immer kostet das Füllen liegender Kocher mehrere Stunden Zeit und viel Arbeitslohn.

Mit 1 cbm Gesamtfüllraum gewinnt man aus gesägtem Scheibenholz etwa 87 kg, mit 1 cbm holzgefülltem Raum nahezu 95 kg Stoff, aus gehacktem Holz etwa 75 kg, bezw. etwa 82 kg Stoff. S. 359 war schon gesagt, dass 1 cbm Füllraum an Scheiben und Hack 0,43 fm, an Hackspänen 0,37 fm Holz aufnimmt.

Die stehenden Ritter-Kellner-Kocher wurden schon in den 80er Jahren in 30 und weniger Minuten gefüllt, wobei noch dreimaliges Eintreten der oberen Schichten möglich war.

Die Füllung der amerikanischen Riesenkocher aus den oberen Vorratskästen, Fig. 184 und 191, ist in wenigen Minuten von 2 Arbeitern erledigt.

Beim Entleeren der Kocher von Stoff treten ähnlich ungünstige Verhältnisse bezüglich Zeitverlust und Lohnkosten bei den liegenden Kochersystemen auf. Am deutlichsten tritt dies bei den liegenden Natron- bezw. Sulfat-Holzzellstoffkochern in die Erscheinung. Das Herausziehen der Siebwägen aus den sehr heissen, direkt geheizten Kocherkörpern, das Aufbringen auf die Transportwägen mit Kippeinrichtung, das Hinüberfahren nach den Schankkästen oder dergl., das Kippen der geöffneten Siebe, das Leeren und Auswaschen der Siebe erfordert viel Zeit und Arbeitslohn.

Das Entleeren liegender Sulfit-Kocher, das Reinigen der Heizrohre und Auswaschen derselben ist auch mit grossem Zeitaufwand und Kosten verknüpft. 7—8 Arbeiter vollbringen diese Arbeiten an einem 12 m langen Sulfitkocher, 4 m Durchm., von 10—9 Stunden (etwa 70 Arbeiterstunden).

In einer Schweizer Fabrik wurden Ende der 80er Jahre für die ganze Füll- und Leerarbeit an 8 Arbeiter erst 65 Frs. (M. 52), später 55 Frs. (M. 44) in Akkord bezahlt, allerdings war hier die Arbeit des Füllens insofern erschwert, als mit Scheiben-, Hack- und Sägespänen (letztere nesterweise in das Scheibenholz eingebettet) gefüllt wurde. Durchschnittlich waren also 150 Arbeiterstunden für alle Füll- und Leerarbeit nötig.

Das Entleeren der stehenden Kocher gestaltet sich viel einfacher. Bei indirekter Beheizung hat man unten im Boden des Kochers ein Mannloch. Der von der Kochlösung befreite, im Kocher gewaschene Stoff fällt bei einiger Nachhilfe mit Stangen in den unteren geräumigen Stoffkasten, auch kann die Arbeit durch Spritzen mit Druckwasser von oben erleichtert und beschleunigt werden.

Vorzüglich verbilligend und beschleunigend ist die Entleerung der Kocher mit direkter Dampfheizung durch einen über dem Siebboden (der Ritter-Kellner-Kocher) angebrachten, oder am unteren Boden oder Konus anschliessenden Schieber (Strohsturz-Kocher S. 374, Taf. 168; Holzzellstoffkocher S. 377, Taf. 171; S. 379, Fig. 173; S. 396/97, Fig. 186/87; S. 401, Fig. 191). Nach Oeffnen des Schiebers fliesst der Stoff in ein besonderes Abblasegefäss. Die zweckmässigsten Einrichtungen dieser Art sind in Amerika, wie Fig. 186, 187 und 191 gezeigt, entwickelt; im Text ist an den betreffenden Stellen über die hierbei sich ergebenden Schwierigkeiten und deren stets mögliche Beseitigung gesprochen.

Bei den Ritter-Kellner-Kochern, an denen das Abblasen unter Druck wohl zuerst angewendet wurde, ist, da ein horizontaler

Digitized by Google

Siebboden über dem unteren Gefässboden eingebaut ist, auf dem das Holz, resp. der Stoff lagert und über dem der Abblaseschieber angeordnet ist, ein vollkommenes Abstossen allen Stoffes mit der Kochflüssigkeit nicht möglich, man hat vielmehr ein zeitraubendes Nachwaschen, sowie Aufnehmen und Reinigen der Siebbodenplatten nach jedem Kochen nötig.

Bei den amerikanischen Kochern treten derlei Schwierigkeiten nicht ein, das Abblasen der Riesenkocher vollzieht sich bei Beobachtung der oben bekannt gegebenen Vorsichtsmassregeln in wenigen Minuten voll-

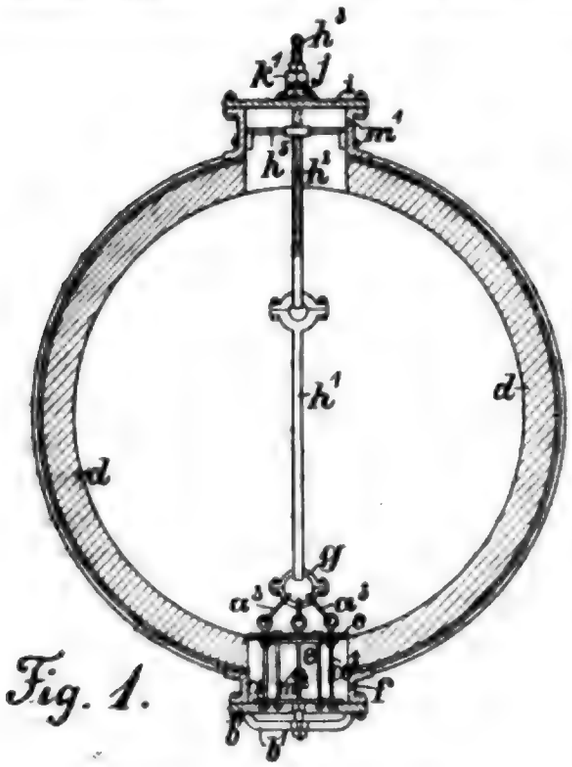


Fig. 1.

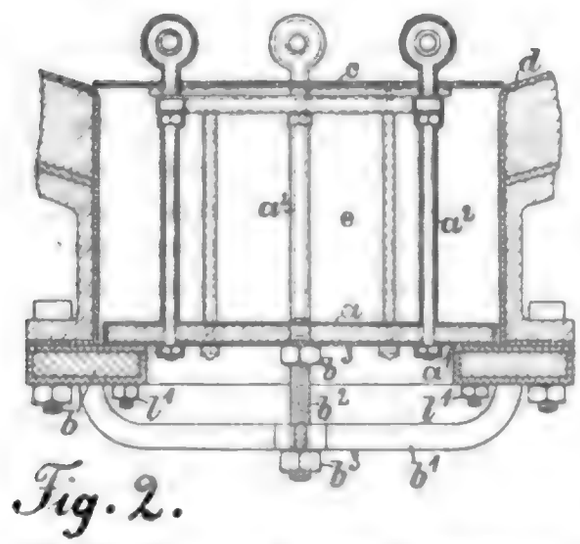


Fig. 2.

Taf. 212. Wedege's Entleerung der liegenden Sulfitkocher.

ständig. Der Kochermantel verliert dabei nur wenig von seiner aufgespeicherten Wärme. Die Hauptmenge der Wärme kommt der neuen Füllung, d h. dem sich sofort anschliessenden weiteren Kochprozesse, zu gute.

Das Abblasen mit vielfach auf 3 bis 2 Atm. verminderten Druck bringt ausserdem den nicht zu unterschätzenden Vorteil, dass der in den Ausblasebottich abgestossene Stoff durch das plötzliche Freiwerden des Dampfdruckes energisch vorzerfasert wird. Diese Zerreissarbeit des gelockerten Holzgewebes kann sich sogar auf die harten Aeste und Holzstücke erstrecken, wenn man (wie Meurer S. 402) mit Hochdruck abblasen will, was indes vermieden werden kann, indem man in die Abführ-Rohrleitung kaltes Druckwasser zum Stoff leitet, so dass dadurch der Druck, mit dem der Stoff in den Ausblasebottich S. 401, Fig. 191 tritt, entsprechend gemässigt wird.

Welchen Einfluss das bequeme Füllen und Leeren auf die Selbstkosten hat, ist klar an oben gegebener Akkordauslage: M. 44 auf 10000 kg Stoff oder 44 Pfg. à 100 kg erkennbar, dazu kommt Zeit-, d. h. Zins- und Amortisationsverlust für die teure Kocheranlage.

Um an Zeit für das Leeren grosser liegender Kocher zu sparen, hat sich Herr Ingenieur N. P. Wedege-Drontheim schon im Jahre 1894 unter Nr. 78966 im Deutschen Reich eine Entleerungsvorrichtung patentieren lassen.

Die Vorrichtung ist Taf. 212, Fig. 1, im ganzen Querschnitt des liegenden Kochers und Fig. 2 ein unteres Mannloch in grösserem Massstabe dargestellt. Es lässt sich, wie die Zeichnungen deutlich zeigen, der innere Mannlochdeckel a, welcher von innen auf dem Flanschenringe b abdichtend aufliegt, nach Beendigung des Koches und nach Abtreiben des Gases aus dem oberen Mannloch (etwa bei m¹) die Leerung in ein unteres Stoffbassin folgendermassen bewirken: Der Bügel b¹ wird losgeschraubt und weggenommen, darauf wird statt des Bügels ein Rohrstutzen, bis in das Stoff-

Digitized by Google

bassin reichend, mittels der Schrauben l^1 befestigt. Innerhalb des Stutzens, etwa bei m_2 Fig. 1, wird Dampf eingelassen, damit kein Vakuum entstehe, dann hebt man den Mannlochdeckel a mittels der Mutter k^1 mit der ganzen Verschlusseinrichtung in den Kessel bis über Kante d. Der Stoff mit der Kochflüssigkeit setzt sich in Bewegung und fliesst nach des Patentinhabers Angabe schnell, gleichmässig und ohne Verunreinigung in das Stoffbassin ab. Ist sämtlicher Stoff abgeflossen, so wird der Dampf abgestellt, die Platte wird nach Säuberung der Dichtungsflächen wieder auf ihren Platz niedergeschraubt, nach Abschrauben der Mutter k^1 wird die Hängeeinrichtung mittels einer in h^3 eingehängten Kette bis auf einen Keil in der Schraubenspindel h^2 auf den Querträger h^5 herabgelassen und dann der obere Deckel i geöffnet.

Der Kocher wird von neuem mit Holz gefüllt. Ist dies geschehen, so wird i aufgelegt, die Stangen h^1 und h^3 werden gehoben und durch die Muttern k^1 gesichert.

Auf diese Art spart man wesentlich an Zeit und erhält den Kocher warm, spart also auch an Heizwärme für den nächsten Koch.

Das Waschen des Stoffes geschieht im Stoffbassin.

Durchbrechungen der Sulfitkocherwände.

Jede Oeffnung im Sulfitkocher macht, wie aus den Details der Armaturen S. 423 bis 424 ersichtlich ist, Schwierigkeiten. Die Dichtungen der durch die Kocherbleche reichenden Stutzen, sowie die Ummauerungen erfordern höchste Sorgsamkeit solider und durchaus dauernd haltbarer Ausführung. Der Satz: »Die Anzahl der Oeffnungen in das Innere der Sulfitkocher ist auf ein Minimum zu beschränken«, behält schon wegen der Kosten, die für die sorgsame Herstellung aufzubringen sind, seine Berechtigung, aber allzu weit darf die Beschränkung nicht gehen, die heutige Technik des Sulfitkocherbaues bietet ja auch genügende Mittel, Schäden für den Kochermantel infolge der Oeffnungen fern zu halten.

An den liegenden Mitscherlichkochern hat man mindestens 2 Mannlöcher oben zum Füllen mit Holz, 2 Mannlöcher unten oder in den tiefsten Punkten der Kopfplatten zum Entleeren des Stoffes nötig. Dann braucht man mindestens 2 Eingänge und 2 Ausgänge für den Heizdampf und das Abwasser, endlich ist noch mindestens eine Oeffnung für das Probiersystem Fig. 204, S. 425, nötig, das wären 9 Durchdringungen, auf deren Schutz durch Blei und Mauerwerk die grösste Sorgsamkeit verwendet werden muss. Die Durchgangsventile oder Schieber für Ein- und Ablassen von Dampf (zum Dämpfen) und Kochlösung, das oder die Sicherheitsventile und das Abstossventil für Gas werden zweckmässig auf den oberen und den unteren Mannlochdeckeln angebracht.

Stehende Mitscherlichkocher haben nur ein oberes und ein unteres Mannloch, dafür aber vielfach 4 Eingänge und 4 Ausgänge für Dampfein- und Kondenswasseraustritt für 4 Heizschlangen, dann mindestens noch eine Oeffnung für das Probiersystem, so dass 11 Oeffnungen vorhanden sind.

Die stehenden Ritter-Kellner-Kocher haben gewöhnlich 2 Mannlöcher (1 oben und 1 unten), 1 Abblaseschieber, 1 bis 2 Dampfeinlassstutzen und 1 Oeffnung für das Probiersystem, also 5 Oeffnungen. Vielfach kommt noch ein Stutzen im oberen Mannlochhals zum Abtreiben hinzu, dann haben wir 6–7 Oeffnungen.

Die stehenden amerikanischen Kocher endlich haben nur 1 oberes Mannloch zum Füllen, 1 unteren Stutzen für Heizen, Abstossen des Inhalts, 1 Probierstutzen und gewöhnlich im Hals des oberen Mannloches einen Stutzen zum Abtreiben des Gases oder der überflüssigen Kochflüssigkeit (man vergl. Fig. 191, S. 401), d. h. 4 Oeffnungen.

Mannloch-Dichtung und Bedienung.

Die in Scharnieren klappbaren, oder nur aufzulegenden Mannlochdeckel werden

Digitized by Google

ebenso wie die Mannlochstutzenflanschen (erstere innen über die ganze Fläche) mit 10 mm dickem Blei belegt und die Dichtung mit einer Zellulosepappeverpackung oder einem mit Asbest gefüllten Bleirohr-Ring bewirkt. Es wird auch eine vorstehende Trapezringfeder am Eisenkörper des Deckels und eine entsprechend eingedrehte Ringnut im Mannlochflansch angewendet, die im Neuzustande Blei gegen Blei, welches die Feder und Nut bedeckt, gute Abdichtung bietet, später kann man durch eingebettete, gut verteilte nasse Zellulose die Dichtung zwischen den Bleiplatten lange Zeit tadellos erzielen.

Für den Verschluss der Mannlochdeckel wendet man vielfach oder allgemein Klappschrauben in genügender Zahl und Stärke an. Zum bequemen Abheben der oberen schweren Kocherdeckel dienen Flaschenzüge, die auf an der Decke angebrachten Schienen seitlich weggefahren werden können. Für Abruhen und seitlich Fahren der unteren Deckel sind vielfach auf entsprechenden Schienen fahrbare kleine Wägen angeordnet, oder es sind Traghebel angebracht, die ein Seitlichdrehen, wie Taf. 188, S. 398 zeigt, ermöglichen.

Sicherheitsventile und Manometer.

Sicherheitsventile können innen, wie Fig. 197, S. 421, zeigt, verbleit oder ganz aus Phosphorbronze mit ausreichendem Durchmesser (etwa 100 mm l.Durchm. und grösser), mehreren mm breiten Dichtungsflächen und Abstossrohr in die Atmosphäre angebracht, und ihre Funktionsfähigkeit von Zeit zu Zeit probiert werden.

Es ist vorgeschlagen worden, den Mantel $^1/_3$ bis 1 Atm. Betriebsdruck höher konzessionieren zu lassen, als man eigentlich arbeiten will und das Sicherheitsventil auf diesen gesetzlich zulässigen Druck einzustellen. Man vermeidet dadurch den Schwefligsäureverlust während des Betriebes, ohne bei ausnahmsweise mal schnell und zu hoch steigendem Druck Gefahr für den Kocher zu laufen.

Die Fig. 204, S. 425, am Probiersystem mit angebrachten Manometer, können durch einen vorgelegten Oelsack oder durch Versilberung der Federn vor Verderben durch die schweflige Säure geschützt werden.

Amtliche Kontrolle der Sulfitkocher.

Ueber dieselbe äussert sich Herr Bezirksingenieur Wolf in der Zeitschrift des Bayerischen Dampfkessel-Revisions-Vereins Nr. 3, 15. Febr. 1903, S. 24:

„Die Eigenart dieser (Sulfit-)Kocher, insbesondere ihre Auskleidung, macht die Vornahme der sonst für Dampfgefässe staatlicherseits vorgeschriebenen regelmässigen inneren Revisionen unmöglich. Aber auch der Wasserdruckprobe stellen sich mitunter Bedenken entgegen, insofern man vermeiden will, dass sich Druckwasser zwischen Auskleidung und Blechmantel eindränge; ferner fällt diesbezüglich ins Gewicht, dass bei diesen Kochern in der Tat die Dichtheit der Auskleidung, nicht diejenige des Blechmantels das Wichtigste ist. Letzterer spielt wahrscheinlich sogar vom Standpunkte der Festigkeit aus häufig nur eine untergeordnete Rolle, indem die bei gutem Zustande ungemein feste Ausmauerung den inneren Druck ganz oder grösstenteils aufnimmt.

In Preussen ist daher die Revision der Zellstoffkocher den Besitzern derselben übertragen. In Bayern sind diese Kocher bis auf weiteres nach Tunlichkeit wie die anderen Blechgefässe zu revidieren; soweit sie (rechtsrheinisch) dem Bayerischen Dampfkessel-Revisions-Vereine angehören, ist u. a. Vorschrift, dass die Besitzer Anzeige zu erstatten haben, wenn die innere Verkleidung eines Kochers in erheblichem Umfange oder ganz herausgenommen wird; dann kann vereinsseitig eine innere Revision stattfinden."

Verfasser erfuhr in seiner früheren Praxis, dass der Schweizer Dampfkessel-Revisions-Verein die Kontrolle und Revision der Sulfitkocher (4 m Durchm., 12 m lang) ablehnte. Der Vereins-Direktor äusserte sich damals, so ein Gefässriese sei technisch ein Unding, die Verantwortung dafür sollte die Fabrik selbst tragen. Dieser Standpunkt kann selbstverständlich heute nicht mehr aufrecht erhalten werden.

In Sachsen beschränkt man sich, soviel ich in Erfahrung bringen konnte, ähnlich wie in Bayern, auf eine Druckprobe des äusseren Eisenmantels (neu und bei gelegentlicher vollständigen Beseitigung der

Digitized by Google

Auskleidung) und auf Revisionen bezüglich der aussen erkennbaren Dichtheit und Vorhanden- und Instandsein der vorgeschriebenen Armaturen.

Als Richtschnur dienen den Beamten des Sächsischen Dampfkessel-Revisionsvereines in Chemnitz die allgemeinen polizeilichen Bestimmungen über Anlegung von Dampfkesseln vom 5. August 1890, § 22 Abs. 1, und das Regulativ für die Gewerbeinspektoren vom 1. April 1892 in Sachsen ad 3, sechster Absatz.

Allg. poliz. Best. § 22 Abs. 1 lautet:

„Die vorstehenden Bestimmungen (über Bau, Ausrüstung, Prüfung und Aufstellung von Dampfkesseln) finden keine Anwendung 1. auf Kochgefässe, in welchen mittels Dampfes, der einem anderweitigen Dampfentwickler entnommen ist, gekocht wird."

Regulativ, ad 3 Abs. 6 lautet:

„Alle zur Aufnahme gespannter Dämpfe dienenden Gefässe, Walzen, Trommeln etc. einschliesslich der Kochkessel, auf welche die allgemeinen polizeilichen Bestimmungen über die Anlegung von Dampfkesseln vom 5. August 1890, nach deren § 22 Ziffer 1 keine Anwendung finden, sind von Zeit zu Zeit auf ihre Festigkeit zu prüfen, wobei die Wasserdruckprobe mit dem anderthalbfachen Betrage desjenigen Druckes vorzunehmen ist, für welchen die Gefässe, Walzen etc. und Kochkessel bestimmt sind. Dieselbe Prüfung hat auch bei neuen dgl. Apparaten vor ihrer Inbetriebnahme stattzufinden. Ferner ist darauf zu achten, dass die zur Aufnahme gespannter Dämpfe dienenden Gefässe, Walzen etc. und Kochkessel mit einem Manometer und einem Sicherheitsventile versehen sind oder in Verbindung stehen. Auf der Skala des Manometers muss der höchst zulässige Druck durch eine Marke erkennbar gemacht und die Belastung des Sicherheitsventils so bemessen sein, dass dieselbe dem genehmigten Betriebsüberdruck des betreffenden Apparats entspricht. An Stelle des Sicherheits-Ventils kann auch eine andere Einrichtung treten, sofern dieselbe geeignet ist, eine Ueberschreitung des Betriebsüberdruckes in dem mit gespanntem Dampfe arbeitenden Gefässe etc. zu verhindern."

Druckentlastung des Kochapparatmantels durch den Auskleidungsmantel.

Die Bemerkung des Bezirksingenieurs Wolf (S. 440), dass die ungemein feste Ausmauerung den inneren Druck ganz oder grösstenteils aufnimmt, gibt mir Veranlassung, die Frage zu beantworten, wie viel eine Steinauskleidung von 12 cm Dicke den Eisenmantel bezüglich Zugspannungsbeanspruchung entlastet.

Nehmen wir 5 m = 500 cm l. Dchm. des Eisenmantels an, so bleibt ein innerer Dchm. der Auskleidung 500 — 24 = 476 cm. Der Betriebsdruck sei 6 Atm. Ü.

Es ist nun eine sehr unsichere Sache, einen Zugfestigkeitskoeffizienten für ein aus Steinen und Bindemitteln, wie Zement etc. zusammengesetztes Mauerwerk zu wählen. Nehmen wir indes ein in den Fugen tadellos dicht ausgeführtes Mauerwerk mit bester zementähnlicher Zähigkeit und durchaus guter Bindung des Zements mit dem Stein an, so dürfen wir doch den Koeffizienten der Zerreissfestigkeit K_z höchstens $^1/_{10}$ K (Koeffizient der Druckfestigkeit) annehmen. Nach Bauschinger ist K ∞ 250 kg/qcm für Zementmauerwerk, somit darf man rechnen $K_z = 25$ kg/qcm. Der Mantel würde nach der S. 365 gegebenen Gleichung:

$$s = \frac{D \,.\, p}{2 \,.\, K_z}$$

$p = \frac{2 \,.\, s \,.\, K_z}{D}$ Atmosphären Druck widerstehen, es ist s = 12 cm, D = 476 cm, so dass sich berechnet: $p = \frac{24 \,.\, 25}{476} = 1{,}26$.

Es kann also gar nicht davon die Rede sein, dass der Blechmantel vom Standpunkt der Festigkeit eine untergeordnete Rolle spielt, wie Wolf S. 440 sagt.

Wollte man nach der Formel der Mechanik

$$s = R \left(\frac{K_z + p.}{K_z - p.} - 1 \right)$$

rechnen, so gäbe es eine Zementwandstärke von

$$s = 238 \left(\frac{31}{19} - 1 \right)$$

s = 238 . 0,63 = 150 cm. Also erst eine $1^1/_2$ Meter starke Zementwand wäre genügend, um dem inneren Drucke zu widerstehen. Ich resümiere: der Mauerwerksmantel nimmt von den 6 Atm. soviel ab, dass 4,74 Atm. für den Eisenmantel übrig bleiben, wenn man dem ersteren zumutet, bis zur Zerreissung

angestrengt zu sein. Nun kommt aber hinzu, dass der Mauermantel infolge grösserer Ausdehnung des Zementes gegen die des Eisens auch etwas Druck auf den Eisenmantel direkt überträgt, und deshalb scheint es ratsam, den Eisenmantel (5 m Dchm.) so zu berechnen, dass man 4,76 m Dchm. und volle 5 Atm. Druck zu Grunde legt. Dreireihige Laschennietung vorausgesetzt *) ergibt für $s = \frac{476 . 5}{2 . 460} = 2{,}6$ cm.

Will man gleiche Sicherheit wie beim Dampfkesselbau haben, was aber durch gesetzliche Bestimmungen nicht verlangt wird, so würde man 26 mm dickes Flusseisen nach Bach (S. 412 oben) wählen müssen.

Wir können nun leicht nachrechnen, wie hoch K_z im Eisenmantel sich stellt, wenn man statt 2,6 cm dickem Blech nur 1,9 cm wählt.

$$1{,}9 = \frac{476 . 5}{2 . K_z}$$

$$K_z = \frac{476 . 5}{2 . 1{,}9} = \mathbf{626\ kg / qcm}.$$

Die Spannung im Mantel stellt sich also viel höher, als nach den Erfahrungen im Dampfkesselbau ratsam erscheint, dürfte aber bei einem Blech mit einer Zerreissfestigkeit von 3400 bis 4000 kg / qcm (s. S. 412) noch zulässig erscheinen, da bei der heute fortgeschrittenen Technik vom Eisenmantel der Sulfitkocher nur der f e s t e Z u s a m m e n h a l t verlangt wird, während vom inneren Mauermantel die D i c h t h e i t vorausgesetzt wird und in diesem Falle allerdings auch verlangt werden muss.

A u f s t e l l u n g d e r K o c h e r.

Bei der Fundierung der Kocher ist auf das bedeutende Gewicht derselben Rücksicht zu nehmen.

Wiegt ein Drehkocher von 10 cbm Inhalt mit Füllung 15 000 kg, so ist jeder Zapfen mit etwa 7500 kg belastet. Dieser Druck wird vermehrt durch das Ständer- und Lagergewicht. Rechnen wir rund 8000 kg, welche auf jeder Seite das Fundament belasten, und rechnen dazu den Fundamentklotz z. B. 2 m lang, 0,8 m breit, 2,5 m hoch = 4 cbm Mauerwerk à 1750 kg Gewicht, so haben wir 7000 kg dafür zuzurechnen.

Jede Fundamentauflagefläche $2 \times 0{,}8 = 1{,}6$ qm $= 16000$ qcm gross ist demnach mit 15 000 kg belastet. Wir haben etwa 1 kg/qcm Druck zwischen Fundament und Erdreich. Guter Baugrund trägt etwa 2,5 kg/qcm, jedoch soll man bei allen Maschinen und Apparaten, die bewegt werden, auf die unvermeidlichen Erschütterungen Rücksicht nehmen. Es kommt dabei noch die wichtige Rücksicht hinzu, dass das Fundament resp. der Baugrund sich nicht etwa nachträglich einseitig oder stellenweise senkt oder setzt; dadurch können nämlich manche Kochermäntel in nicht so leicht erkennbarer Weise geschädigt werden.

Nehmen wir z. B. einen liegenden zylindrischen Holzdämpfer aus Gusseisen an, der auf 3 Fundamentklötzen liegt, die beiden Fundamentklötze an den Enden senken sich, der mittlere steht auf gewachsenem Felsen und senkt sich nicht, so findet eine Durchbiegung des gusseisernen Mantels statt. Derselbe wird in unvorhergesehener Weise nicht nur durch Zugspannungen infolge inneren Druckes, sondern auch durch Biegungsspannungen angestrengt, und es lässt sich auf diesen Umstand wohl manches Zerspringen solcher Kochermäntel aus sprödem Gusseisen erklären.

Bei Fundierung sehr grosser liegender Kochapparate muss ebenso genau nachgerechnet und der Baugrund gut gesichert werden, damit letzterer nicht im ganzen oder stellenweise nachgibt. Es muss aber auch auf die Ausdehnung des Apparates durch die Wärme entsprechend Rücksicht genommen werden.

Ein Sulfitkocher S. 384 Taf. 177 von etwa 12 m Länge und 4 m Dchm. wiegt mit Inhalt und Armatur etwa 200 000 kg, er ruht auf 14 Füssen, von denen also jeder bei genauer Montage $\sim$ 15 000 kg zu tragen hat. Nur die mittleren 2 Füsse F sind an die Unterzüge U zu befestigen, den anderen 12 Füssen ist durch entsprechende Rollenlager eine Bewegung in Richtung der Achse des Kochers zu ermöglichen. Die unnach-

*) C. Bach, Maschinenelemente 8. Aufl. S. 183.

Digitized by Google

giebige Lagerung der Unterzüge auf den Grubenwänden G muss zur Bedingung gemacht werden.

Bei den grössten stehenden Kochern handelt es sich um Gewichte von 250 000 bis 300 000 kg, die nach S. 383 Taf. 176 durch angenietete Knaggen oder nach S. 394 Fig. 184 von Tragringen aufgenommen, direkt oder indirekt durch starke Säulen und Ständer auf die Fundamente übertragen werden. Jn diesen Fällen hat man ebenfalls auf eine durchaus solide und zuverlässige Fundierung Rücksicht zu nehmen.

Aeusserer Schutz der Kochapparate gegen Wärmeverluste.

Nur ausnahmsweise sehen wir Strohkocher, Holzdämpfer und Zellstoffkocher gegen Wärmeverluste durch Filzmäntel, Holzverschläge oder eine aufgetragene Wärmeschutzmasse gesichert. Wie wichtig ein solcher Schutz besonders bei den sehr umfangreichen Kochern, schon wegen der hocherwünschten Betriebssicherheit wäre, ist schon S. 387, 499 u. 412 besprochen; dass eine zufriedenstellende Umhüllung möglich ist, berichtet der bereits genannte Bezirksingenieur Wolf. Nach seinen Angaben hat eine bayrische Fabrik ihre Sulfitstoff-Kocher auch äusserlich mit einer Schutzmasse umhüllt und hat bestimmt Wärmeverluste damit vermieden. Auch andere Fabrikanten halten die Umhüllung zwar für sehr vorteilhaft, lassen sie aber im Interesse der Betriebssicherheit weg, weil sie befürchten, dass etwa auftretende Undichtheiten oder durchgefressene Stellen des Kochers nicht rechtzeitig entdeckt werden könnten.

Wenn man nun bedenkt, dass nach Ueberstehung der Lehrjahre der Sulfitstoff-Fabrikation und bei der Erfahrung der Kocherbauer und Betriebsleiter es heute möglich ist, den inneren Schutz derart solide herzustellen und im Stande zu halten, dass diese Gefahren des Undichtwerdens beseitigt sind, so ist es doch am Platze, eine Wärmeschutzumhüllung, sei es durch einen Filztuchmantel oder eine Isoliermasseschicht, anzuwenden.

Ueber den Wärmeverlust kugelförmiger und zylindrischer stehender und liegender Gefässe oder Rohre können auf Grund von Formeln, die mit Hülfe vieler Versuche aufgestellt sind, genaue Berechnungen*) durchgeführt werden.

An dieser Stelle mögen einige der Wirklichkeit nahe kommende Beispiele genügen, die zeigen sollen, welche Ersparnisse durch äusseren Schutz der Kochapparate erzielt werden können.

Ein kugelförmiger Lumpenkochapparat von 2,5 m Dchm. hat ∞ 20 qm Oberfläche. Er verliere während 4 Std. Druckzeit pro qm und Stunde 1500 WE ohne, 600 WE mit Schutz, während 2 Stunden Anheizperiode seien die durchschnittlichen Wärmeverluste nur halb so gross. Es stellen sich die Ersparnisse an Wärmemengen:

2 Std. Anheizperiode $2 \cdot 20 \cdot 450 = 18000$ WE
4 „ Druckperiode $4 \cdot 20 \cdot 900 = 72000$ WE
Gesamtersparnis 90000 WE

1 kg Kohle, am Kessel verbrannt, macht 4000 WE im Kochapparat nutzbar, somit haben wir eine Kohlenersparnis von $\frac{90000}{4000}$ = 22,5 kg Kohle.

Ein liegender, zylinderförmiger Kochapparat, 4 m Dchm., 12 m lang, hat ∞ 180 qm Oberfläche, die Druckzeit dauere 30 Stunden, der Wärmeverlust pro qm und Stunde sei ohne Schutz 1000 WE, mit Schutz 400 WE, die Anheizperiode von 20 Std. habe einen Wärmeverlust pro qm und Std. ohne Schutz 500 WE, mit Schutz 200 WE, so ergibt sich als Wärmeersparnis:

20 Std. Anheizperiode $20 \cdot 180 \cdot 300$
$= 1080000$ WE
30 „ Druckperiode $30 \cdot 180 \cdot 600$
$= 3240000$ WE
Gesamtersparnis 4320000 WE

entsprechend $\frac{4320000}{4000} = 1080$ kg Kohle.

Man erkennt, dass durch einen äusseren Wärmeschutz besonders bei grossen Kochern

*) Der Verfasser hat eine solche Rechnung im Wochenblatt für Papierfabrikation Jrg. 1901 S. 2070/71 durchgeführt.

Digitized by Google

mit langer Kochzeit recht nennenswerte Ersparnisse erzielt werden.

Dampf zum Heizen der Kochapparate.

In unseren Kesselanlagen wird die in den Brennmaterialien aufgespeicherte Wärme zum grössten Teil in das Kesselwasser und den sich aus diesem entwickelnden Dampf übergeführt. Je nach der Vollkommenheit der Kesselanlage und der Dampfart gelingt es, 60—80 % der theoretischen Wärmemenge des Brennmaterials auszunützen. Der Dampf dient dann weiter als Träger der Wärme. Letztere wird entweder in unseren Dampfmotoren teilweise in mechanische Arbeit oder Energie umgesetzt, oder sie dient zu Heizzwecken. Die Leistung von 1 kg Dampf ist in beiden Fällen von der Wärmemenge (Quantität), in Wärmeeinheiten (WE) *) gemessen, und von der Wärmegüte (Qualität), in Höhe der Temperatur (° C) gemessen, abhängig. Die Spannung in Atmosphären (1 Atmosphäre Ueberdruck = 1 kg/qcm Druck) und die Raumgrösse oder das Volumen (V), das 1 kg Dampf in cbm einnimmt, sind abhängig von Menge und Güte der Wärme.

Man unterscheidet nassen, gesättigten und überhitzten Dampf. Dampf kann auf seine Wärmequalität bezüglich seiner Temperatur in Graden Celsius durch das Thermometer, bezüglich seiner Spannung in Atm. Ü durch das Manometer bestimmt werden. Nach heute klar liegender Theorie kann man die Wärmequantität des Kesselwassers und des Dampfes berechnen.

Das unter Druck stehende heisse Wasser und der Dampf von t° in einem Dampfkessel enthalten zunächst sog. Flüssigkeitswärme, diese berechnet sich pro 1 kg Kesselwasser, bezw. Dampf

$$q = (t + 0{,}0000\,t^2 + 0{,}000000\,t^3)\ \text{WE} \quad . \ . \ . \ (a)$$

*) Eine Wärmeeinheit (1 WE) wird verbraucht, wenn man 1 kg Wasser in seiner Temperatur um 1° C erhöht.

Eine Wärmeeinheit entspricht 424 Meterkilogramm mechanischer Arbeit oder Energie.

1 WE = 424 mkg.

A = 423 mkg heisst in der Mechanik das mechanische Wärmeäquivalent.

Gesättigter, d. h. wasserfreier, reiner Wasserdampf enthält also zunächst die gleiche Flüssigkeitswärme q, ferner noch die Wärmemenge (die latente oder Verdampfungswärme), die zur Verdampfung des t° heissen Wassers nötig war. Die Gesamtwärme von 1 kg gesättigtem Dampf von t° C berechnet sich nach Regnault und Zeuner auf

$$Q = (606{,}5 + 0{,}305\,t)\ \text{WE} \quad . \ . \ (b)$$

Die Verdampfungs- oder latente Wärme von 1 kg gesättigtem Dampf stellt sich also auf

$$r = (Q - q)\ \text{WE} \quad . \ . \ . \ (c)$$

Nasser Dampf enthält ausser Dampf noch unverdampftes Wasser, welches nur Flüssigkeitswärme enthält. Sei von 1 kg nassem Dampf $^1/_n$ kg noch Wasser, so ist die Gesamtwärmemenge dieses Dampfes

$$Q_1 = \frac{1}{n}\,q + \frac{n-1}{n}\,Q \quad . \ . \ . \ (d)$$

1 kg gesättigter Dampf von bestimmter Spannung hat immer eine bestimmte Temperatur und ein bestimmtes Volumen.

$$V = \text{konstant} \quad . \ . \ . \ (e)$$

1 kg nasser Dampf mit $\frac{1}{n}$ kg Wassergehalt hat, da die Wasserteilchen den Dampf diffundieren und keinen besonderen Raum einnehmen,

$$V_1 = \frac{n-1}{n}\,V \quad . \ . \ . \ . \ (f)$$

Für den motorischen Betrieb und die indirekte Heizung muss es als unwirtschaftlich bezeichnet werden, nassen Dampf zu verwenden. Auch für direkte Heizzwecke, wo zwar keine direkten Wärmeverluste durch Verwendung nassen Dampfes entstehen, ist es häufig lästig oder gar schädlich, die Kochflüssigkeit ausser durch das Kondensationswasser aus dem Dampf noch durch mitgerissenes Wasser unnütz zu vermehren.

Nach heutiger Ansicht ist es übrigens fraglich, ob in unseren Kesselanlagen ohne feuerberührte Heizflächen überhaupt gesättigter oder reiner oder trockener Dampf hergestellt werden kann. Es kann dies wohl nur in Dampfkesseln mit ruhiger (nich

Digitized by Google

stürmischer) Dampfentwicklung und bei Anwendung eines Teiles feuerbespülter Heizflächen, durch welche nasser Dampf getrocknet wird, geschehen.

Nun treten aber auch in den Rohrleitungen Reibungs- und Abkühlungsverluste auf, die den gesättigten Dampf an der Verbrauchsstelle immer, wenn auch mehr oder weniger nass erscheinen lassen. Es findet eine Spannungs- und eine der neuen Spannung entsprechende Temperaturerniedrigung statt. In der Rohrleitung selbst wird ein kleiner Teil der im Dampf enthaltenen Flüssigkeits- und Verdampfungswärme verbraucht. Der verlorenen Verdampfungs-Wärmemenge entsprechend wird schon in der Rohrleitung selbst eine Kondensation mit ihren Nachteilen unausbleiblich sein.

Was in der Rohrleitung und bei Verwendung zu motorischen Zwecken als Nachteil empfunden wird, kommt aber der Heizwirkung mit gesättigtem Dampfe im allgemeinen zu gute, indem der gesättigte Dampf sehr schnell und leicht seine Verdampfungswärme und den entsprechenden geringeren Teil der Flüssigkeitswärme abgibt, also sehr schnell und leicht kondensiert.

Anders verhält sicht überhitzter Dampf. Derselbe entsteht aus gesättigtem Dampf, wenn letzterem, abgesondert vom Wasserraum des Kessels, weitere Wärmemengen durch Erhöhung der Temperatur zugeführt werden.

Die Gesamtwärmemenge von 1 kg überhitztem Dampf wird berechnet, wenn gesättigter Dampf von t° C auf t_1 ° C überhitzt wird, nach der Formel

$$Q_1 = [606{,}5 + 0{,}305t + 0{,}48\,(t_1 - t)]\ \text{WE}\,(g^*)$$

bei gleichbleibender Spannung vergrössert sich das Volumen auf

$$V_1 = [1 + 0{,}0038\,(t_1 - t)]\ V \qquad (h)$$

*) Die Zahl 0,48 vor der runden Klammer wird in praktischer Berechnung konstant angenommen; es ist aber neuerdings erkannt worden, dass diese Zahl mit dem Grade der Ueberhitzung sich verändert und eine Höhe bis 0,55 und 0,57 erreichen kann.

Zur Beurteilung der Dampfwärme nach quantitativer und qualitativer Richtung dient folgende auf Grund vorstehender Formeln berechnete Tabelle:

Spannungen, Temperaturen, Volumina und Wärmemengen von 1 kg Dampf.

Spannung des Dampfes Ueberdruck	Mit 25 pCt. Wassergehalt		Nass und gesättigt Temperatur	Gesättigt		Ueberhitzt 250°		275°		300°		320° C	
	Vol. cbm.	WE		Vol. cbm	WE	Vol. cbm	WE	Vol. cbm	WE	Vol. cbm	WE	Vol. cbm	WE
0,1	1,166	503,72	101,76	1,555	637,54	—	—	—	—	—	—	—	—
0,2	1,705	504,89	104,24	1,433	638,29	—	—	—	—	—	—	—	—
0,5	0,871	508,07	110,76	1,161	640,28	—	—	—	—	—	—	—	—
2,0	0,454	518,71	132,80	0,605	647,00	0,874	703	0,931	715	0,989	727	1,035	737
3,0	0,346	523,57	142,82	0,461	650,06	0,648	702	0,692	714	0,736	726	0,771	735
4,0	0,281	527,53	150,99	0,374	652,55	0,515	700	0,550	712	0,585	724	0,614	734
5,0	0,236	530,92	157,94	0,315	654,66	0,425	699	0,455	711	0,485	723	0,509	732
6,0	0,205	533,87	164,03	0,273	656,53	0,362	698	0,388	710	0,414	722	0,435	731
7,0	0,180	536,71	169,46	0,240	658,16	0,314	697	0,337	709	0,360	721	0,377	730

Setzt man das Volumen und den Wärmeinhalt der gesättigten Dämpfe = 100,

so ist bei Ueberhitzungen auf		250°	275°	300°	320° C
für 4 Atm. Ueberdruck	Volumen:	138	147	156	164
	WE:	107	109	111	114
für 5 Atm. Ueberdruck	Volumen:	134	144	154	162
	WE:	107	108,5	110	112
für 6 Atm. Ueberdruck	Volumen:	132	142	152	160
	WE:	106,3	108,1	109,9	111

Digitized by Google

Wir sehen also durch die Ueberhitzung auf 320° C die Volumina der Dämpfe um 60 bis 64 pCt. der ursprünglichen wachsen, während die Wärmemengen der überhitzten Dampfarten nur um 11 bis 14 pCt. zunehmen.

Beachtenswert ist auch, dass 1 kg Dampf von niederer Spannung bei Ueberhitzung auf einen bestimmten Grad mehr Wärme enthält als 1 kg mit hoher Spannung: 1 kg 2 Atm. Ü 320° C überhitzt 737 WE; 1 kg 7 Atm. Ü 320° C überhitzt 730 WE.

Man kann also Dampf von niederer Spannung etwas höher mit Wärme beladen als hochgespannten, dabei verhalten sich die Volumina der aufgeführten 2 Dampfarten wie 1,035 : 0,377 oder 100 : 36,4.

Es ist wissenschaftlich und praktisch erwiesen, dass überhitzter Dampf zur Umsetzung der Wärme in mechanische Arbeit in unseren Dampfmotoren gegenüber gesättigtem Dampf schätzbare wirtschaftliche Vorteile bietet.

Die Wissenschaft ist gegenwärtig noch bemüht, die Wärmeersparnisse näher zu bestimmen.

Nach Berner-München *) hat man bei Verwendung überhitzten Dampfes zum Motorenbetrieb die Ersparnisse durch die rationelle Kessel- und Ueberhitzeranordnung von denen durch die Maschine selbst zu unterscheiden, ferner muss Ersparnis oder Verlust in der Rohrleitung Berücksichtigung finden.

Nach vier veröffentlichten Versuchen der elsässischen Dampfkesselbesitzer sind durch Dampfüberhitzung Wärmeersparnisse am Kessel von 9,6 bis 21,1 pCt. und Wärmeersparnisse in der Kolbendampfmaschine von 13,6 bis 5 pCt. und eine Gesamtkohlenersparnis von 20 bis 23,5 pCt. beobachtet worden.

Berner selbst findet bei Versuchen an einer 230 PS zweizylindrigen Dampfmaschine, die einmal mit 7,1 Atm. Ü gesättigtem Dampf, das anderemal mit 7,14 Atm. Ü, 234° C überhitztem Dampf gespeist wurde, für letzteren auf Grund der Beobachtungsresultate und Rechnung, also theoretisch:

	7,57 %	Wärmeersparnis an den Kesseln,
	3,33 „	Wärmeersparnis in der Maschine,
zusammen	10,90 %	Gesamtersparnis.
Mehrverlust	1,69 „	bei Fortleitung des überhitzten Dampfes in der Rohrleitung,
bleiben	9,21 %	Ersparnis bei Benutzung überhitzten Dampfes.

Bei den Versuchen hatte man für 1 PS_i /std 8,48 kg gesättigten, 7,95 kg überhitzten und 1,348 kg bezw. 1,230 kg Kohle verbraucht, demnach eine wirkliche Kohlenersparnis von 8,75 pCt. erzielt.

Berner kommt zu dem Schluss, dass bei sachverständiger Ausnutzung der Vorteile der Ueberhitzung bei Temperaturunterschieden von je 50° C gegen gesättigten Dampf gleicher Spannung in der Maschine bestimmt auf folgende Wärme-Ersparnisse gerechnet werden kann:

1) Einzylinder-Auspuffmaschine 8 bis 12 %
2) „ Kondensationsmaschine 7 „
3) Zweizylinder- „ 6,5 „
4) Dreizylinder- „ 6 „

Auf diese Ueberlegenheit der Heissdampf- über die Sattdampfmaschine sei jetzt bei rationeller Bau- und Betriebsweise bestimmt zu rechnen.

Der Kohlenverbrauch hängt von der Leistung der ganzen Dampfanlage (Kessel, Rohrleitung, Motor) ab.

Die Ersparnisse, welche bei Erzeugung des Dampfes in den Dampfkesselanlagen gemacht werden, kommen naturgemäss auch der Verringerung der Heizkosten unserer Kocher mit Dampf direkt zu gute.

Welche Vor- oder Nachteile überhitzter Dampf sonst zum Heizen von Kochapparaten unserer Industrie gegenüber gesättigtem oder nassem Dampf bietet, ist noch wenig erforscht.

*) Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure Jg. 1905 S. 1061 und S. 1113, Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1905 S. 2354.

Digitized by Google

Man kennt im allgemeinen den überhitzten Dampf in seiner rationellen Herstellung, seinen Wärmegehalt, seine Eigenschaften und seine Wirkung auf das Kochgut noch zu wenig. Zuverlässige Vergleichsversuche für den gleichen Kochapparat einmal mit gesättigtem, einmal mit überhitztem Dampf betrieben, liegen bis jetzt nicht vor. Immerhin haben sich schon seit längerem viele Zellstoffler über den Wert des überhitzten Dampfes zum Heizen ein Urteil gebildet.

Verfasser ist in der Lage, die Urteile zweier praktisch hervorragend tüchtiger Sulfitstoffabrikanten mitzuteilen.

Der eine, welcher stehende, indirekt beheizte, grosse Sulfitkocher betreibt, überhitzt den Dampf zum Kochen nur wenig (15—20° C), er will die Temperatur wegen schneller Zerstörung der Heizschlangen nicht allzuhoch steigern und schlägt den Vorteil der Ueberhitzung des Kochdampfes für Kochzwecke nicht hoch an.

Der andere, welcher direkt beheizte, stehende Kessel betreibt, hat schon vor 14 Jahren die Versuche gemacht, seine Kocher mit Sattdampf und Heissdampf aus verschiedenen Kesseln geheizt und in beiden Fällen Wasser- und Kohlenverbrauch festgestellt.

Darnach habe sich sehr hoch überhitzter Dampf als nicht um soviel mehr wert erwiesen, als er mehr kostet als wenig überhitzter. Hauptsache sei, dass der Dampf an der Verwendungsstelle noch trocken ankomme. Trocken bleibe der gewöhnliche trockene Kesseldampf wegen Abkühlung u. Reibung in der Rohrleitung nicht; er werde schon in der Rohrleitung nass. Es gäbe Kondensationswasser in den Rohren, wodurch ein Teil der Dampfwärme für den beabsichtigten Zweck verloren gehe. Es entständen auch andere Nachteile durch das Kondensationswasser. Er empfehle eine mässige Ueberhitzung von 50—80° C, man erhalte dadurch immer noch trockenen Dampf in den Kocher, welcher das Anheizen beschleunige und die Kochlösung nicht so stark verdünne.

Bei indirekter Heizung werde sich bei überhitztem Dampf auch geringerer Dampfverbrauch und schnelleres Ankochen ergeben, aber er befürchte bei starker Ueberhitzung das schnelle Ansetzen einer dicken Kruste, wodurch wieder Heizeffekt verloren gehe

Herr C. Solbrig ist mit einer sehr günstigen Beurteilung des überhitzten Dampfes zur indirekten Heizung von Sulfitkochern an die Oeffentlichkeit *) getreten. Er vermeint, eine ganz bedeutende Abkürzung des indirekten Kochprozesses bei Verwendung überhitzten Dampfes zu erreichen, unter Umständen könne sogar das Dämpfen des Kocherinhaltes (wie es Prof. Mitscherlich eingeführt hat) ganz in Wegfall kommen. Solbrig sagt, dass man bei Anwendung überhitzten Dampfes von 270° C in Kupferschlangen von 4 mm Wandstärke gegenüber Sattdampf von 2¾—3 Atm. Ü in Bleischlangen von 8 mm Wandstärke unter Beibehalten des Dämpfens 3 2 Stunden, bei Aufgeben des Dämpfens 40 Stunden bei Durchführung des Kochprozesses sparen könne, wodurch eine bedeutende Verringerung der Selbstkosten für Kohle, Löhne, Abnützung, Zinsen etc. erreicht werde.

Es ist sehr verdienstvoll, auf solche Vorteile hingewiesen zu haben, doch liegen nach dem Wortlaut des Solbrig'schen Textes, z. B.: „Es dürfte nach diesem Verfahren eine Kochung somit schon bei 20 Stunden und früher beendet sein" und ähnlichen Redewendungen anscheinend keine wirklichen Beobachtungen der Praxis vor.

Verfasser ist ausser stande, bestimmte zuverlässige Beobachtungsresultate der Praxis mitzuteilen. Die Wissenschaft ist auch eben erst bemüht, die Eigenschaften des überhitzten Dampfes zu erforschen. Es ist daher für näheres Studium dieser Frage auf die schon von Herrn Solbrig genannte „Anwendung des überhitzten Dampfes im Dampfmaschinenbetriebe" von O. Herre, Dinglers Polytechnisches Journal Bd. 312, Jg. 1899, Heft 1—10, und auf die neue Forschungsarbeit

*) Papierfabrikant, Jg. 1905.

Digitized by Google

von O. Berner „Die Fortleitung des überhitzten Wasserdampfes", Mitteilungen über Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens, Heft 21, Berlin 1905, Verlag von Julius Springer, hinzuweisen.

Es mag immerhin zur Klärung der Frage, welche Vor- und Nachteile beim Heizen unserer Kochapparate mit überhitztem Dampfe entstehen, beitragen, wenn die durch Beobachtungen und Versuche festgelegten Eigenschaften des gesättigten und des überhitzten Dampfes hier nochmals zusammengefasst werden.

Gesättigter Dampf enthält neben der Flüssigkeitswärme (Gleichung a. S 444) noch Verdampfungswärme (Gleichung c. S. 444). Die Menge der Wärme in 1 kg Dampf ist abhängig von der Temperatur.

Die Temperatur gesättigten Dampfes ist vollständig bestimmt durch die Spannung desselben und umgekehrt. Der Spannung entspricht ausserdem ein ganz bestimmtes Volumen für 1 kg gesättigten Dampf.

Wird dem Dampf wie beim direkten und indirekten Heizen von Flüssigkeiten oder durch Reibung und Abkühlen beim Fortleiten in Röhren Wärme entzogen, so findet ein Spannungsverlust und eine Temperaturerniedrigung statt. Die hierbei verbrauchte Wärme ist in der Hauptsache latente, zum kleinen Teil Flüssigkeitswärme; es kondensiert ein bestimmter Teil des Dampfes zu Wasser. Mit dem Temperaturabfall ist ein entsprechender Spannungsabfall verbunden.

Die Abgabe der Wärme gesättigten Dampfes und dessen Kondensation zu Wasser findet verhältnismässig schnell und leicht statt. Gesättigter Dampf heizt schnell und energisch.

Gesättigter Dampf kondensiert infolge Reibung und Abkühlung schon in den Leitungsröhren. Die nassen Rohrwände erhöhen die Reibung und fördern die Abkühlung, d. h. sie erhöhen den Wärmeverlust.

Die Geschwindigkeit, mit der gesättigter Dampf durch die Röhren geleitet werden kann, ist eine beschränkte. (10 - 20 m/sek. dürfte für Heizungen empfehlenswert sein.)

Ueberhitzter Dampf enthält neben Flüssigkeits- u. Verdampfungswärme noch Ueberhitzungswärme (Gleichung g S. 445); er nimmt bei konstanter Spannung mit zunehmender Ueberhitzung an Temperatur, Wärmemenge und Volumen (Gleichung h S. 445) zu, seine Dichte nimmt ab; bei gleichbleibendem Volumen oder gleichbleibender Dichte steigt bei Erhöhung der Temperatur die Spannung und die Wärmemenge.

Bei Wärmeentziehung sinkt die Temperatur und Spannung, und erst nach Entnahme der ganzen Ueberhitzungswärme ist gesättigter Dampf übrig, der bei weiterer Wärmeentziehung zu Wasser kondensiert. Bei gut umhüllten Rohrleitungen hat Berner pro laufenden Meter 0,4—2° C Temperaturverlust konstatiert. (Man rechnet durchschnittlich pro laufenden Meter Rohrleitung 1° C Temperaturerniedrigung.)

Ueberhitzter Dampf ist ein schlechter Wärmeleiter; er gibt auch seine Ueberhitzungswärme schwerer an Rohrwände ab als gesättigter Dampf seine latente Wärme; er lässt sich bei gleichen Wärme- oder Energieverlusten in Rohrleitungen viel schneller leiten; man darf daher, wenn man diese Verluste für überhitzten und gesättigten Dampf gleich gestalten will, die Geschwindigkeit des letzteren viel grösser und damit die Rohrleitungsquerschnitte entsprechend kleiner wählen. (Mit der Leitungsgeschwindigkeit überhitzten Dampfes ist man auf 40 bis 45 m gegangen.)

Nicht unberücksichtigt darf gelassen werden, dass der Wärmeverlust bei der Fortleitung der Dämpfe in Rohrleitungen um so grösser wird, je grösser der Temperaturabfall $(t_1 - t)$ ist, und dass hier der überhitzte Dampf im Nachteil gegen den gesättigten Dampf ist.

Nach Berner liegt der Wärmeverlust pro 1 Stunde und 1 qm Rohrinnenfläche nach den verschiedenen Umständen für gesättigten Dampf zwischen 400—6160 WE, für überhitzten Dampf zwischen 1100—11000 WE, woraus für überhitzten Dampf sich ein Nachteil erkennen lässt.

Digitized by Google

Berichtigung. Gleichung (a) auf S. 444 linke Spalte unten muss heissen:

$$q = (t + 0{,}00002\ t^2 + 0{,}0000003\ t^3)\ WE$$

Verfasser bittet, die beim Druck weggebliebenen Ziffern 2 und 3 hinter den 4 bezw. 6 Nullen hinter dem Komma nachzutragen.

Die Frage, ob die Teile des Kochguts im Kocher, die an den Eintrittsstellen des Dampfes an den Rohrwandungen (beim indirekten Kochen) liegen oder die zunächst vom einströmenden Dampf (direktes Kochen) getroffen werden, bei hoch überhitztem Dampfe nicht selbst zu hoch miterhitzt und für den Aufschliessungsprozess geschädigt werden, ist bisher von keiner Seite berührt worden; jedenfalls setzt die Erzielung tadellosen Stoffes der Ueberhitzung ihre Grenzen; denn unser Kochgut (Stroh und Holz) verträgt auch in durchnässtem Zustande zu hohe Temperaturen bei längerer Einwirkung schwerlich.

Der oben erwähnte zweite Gewährsmann kocht mit 6 Atm. Ü, um 80° C erhitztem Dampf; er kommt also nach der Tabelle S. 445 auf 164 + 80 = 244° C Dampftemperatur; Solbrig will nicht über 270° Dampftemperatur wegen Schonung der kupfernen Heizschlangen gehen.

Nehmen wir diese Ueberhitzungen als zweckmässig an, so interessieren die Vergleiche der Tabelle S. 445 für 250° C resp. 275° C Ueberhitzung. Wir erfahren:

1 kg Dampf von 3 Atm. Ü

gesättigt: ist 142,8° C warm; nimmt 0,461 cbm Raum ein; enthält 650 WE

überhitzt: auf 250° C; nimmt 0,648 cbm Raum ein; enthält 702 WE

überhitzt: auf 275° C; nimmt 0,692 cbm Raum ein; enthält 714 WE

von 6 Atm. Ü

gesättigt: ist 164° C warm; nimmt 0,273 cbm Raum ein; enthält 656,5 WE

überhitzt: auf 250° C; nimmt 0,362 cbm Raum ein; enthält 698 WE

überhitzt: auf 275° C; nimmt 0,388 cbm Raum ein; enthält 710 WE.

Hieraus kann man wichtige Schlüsse ziehen. Zunächst ist die Wärmemenge der überhitzten Dämpfe um 52 bezw. 64 und 41,5 bezw. 54,5 WE vermehrt. Ferner erkennt man deutlich, dass die Wärme des überhitzten Dampfes geringerer Spannung (3 Atm.) sowohl in quantitativer als auch in qualitativer Beziehung einen kleinen Vorzug gegen die Wärme überhitzten Dampfes höherer Spannung (6 Atm.) hat. Ersterer enthält bei 275° C 714, letzterer 710 WE, ersterer kann 714 − 650 = 64 WE, letzterer darf nur 710 − 656,5 = 53,5 WE verlieren, ehe Gesättigtsein eintritt. Freilich muss der Querschnitt der Rohrleitung für die 3 Atm. gespannten Dämpfe fast doppelt so gross sein als die für 6 Atm. gespannten, was wieder einen grösseren Abkühlungsverlust mit sich bringt.

Sehr wichtig für energisches Heizen sowohl mit indirektem als auch mit direktem Dampf ist die Temperaturdifferenz zwischen Heizdampf und Flüssigkeit. Die Temperatur der Flüssigkeit wechselt nun beim Sulfitverfahren (bei Beginn der Kochung) von 50 bis 20° C (bei Beendigung) auf 128 bis 140° C. Je grösser nun die Temperaturdifferenz, je heftiger und wirksamer ist natürlich die Zirkulation.

Für indirektes Fertigkochen bei 128° C Temperatur ist bei gesättigtem Dampf von 3 Atm. eine Temperaturdifferenz von 142,8 − 128 = 14,8° C, bei gesättigtem Dampf von 6 Atm. von 164 − 128 = 36° C vorhanden, bei 275° C überhitztem Dampf ist die Temperaturdifferenz 275 − 128 = 147° C; daraus ist ein träger Verlauf der Beendigung des Kochprozesses bei Verwendung gesättigter Dämpfe, ein flotter Verlauf bei überhitzten Dämpfen unschwer erklärt; denn der Uebergang der Wärme von Heizdampf durch die Rohrwand in die Flüssigkeit steigt proportional der Temperaturdifferenz.

Nimmt man Verwendung von gesättigtem Kochdampf von 3 Atm. Ü an, so enthält 1 kg

Digitized by Google

desselben nach Tabelle S. 445 650 WE, seine Temperatur ist 142,8° C. Bei einer Anfangstemperatur von 50° C im Kocher ist die Temperaturdifferenz 142,8 — 50 = 92,8° C, bei erfolgender Kondensation zu Wasser von 50° C sind nur noch 50,09 WE in dem Kondensationswasser, d. h. es sind 650 — 50,09 ≅ 600 WE in die Kochflüssigkeit übergegangen. Beschliesst man die Kochung mit 128° C, so ist die Temperaturdifferenz zwischen Heizdampf und Kocherinhalt nur noch 142,8 — 128 = 14,8° C. Das bei Kondensation entstehende Kondensationswasser von 128° C enthält 129 WE, somit können in diesem Falle nur 650 — 129 = 521 WE in den Kocherinhalt übergegangen sein.

Die Wärmemengen, die bei allen Zwischenstufen der allmählichen Kochererwärmung übergehen, und die jeweiligen Temperaturdifferenzen zwischen Dampf und Kocherinnerem erkennt man leicht aus den neben gezeichneten Diagrammen. Fig. 213 für Dampf von 3 Atm. Ü, Fig. 214 für Dampf von 6 Atm. Ü.

Die geringe Erhöhung der Wärmemengen des Dampfes durch Ueberhitzung erkennt man an den oberen doppelt schraffierten Rechtecken oberhalb der oberen horizontalen starken 0-Linien, die wesentlichen Temperaturdifferenz-Erhöhungen aber an den untenstehenden Temperaturdifferenz-Diagrammen, in denen die jeweilig ablesbaren Temperaturdifferenzen durch die schrägen Linien für gesättigten Dampf und die auf 250, 275, 300 und 320° C überhitzten Dampfarten eingezeichnet sind.

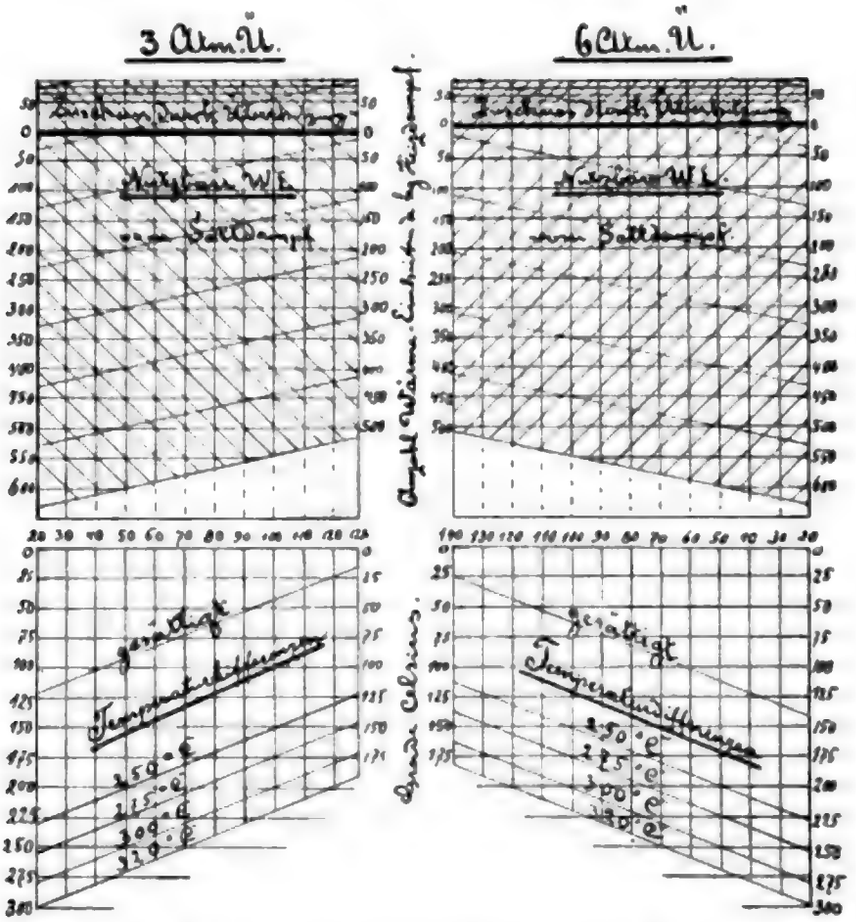


Fig. 213. Fig. 214.
Wärmemengen und Temperaturdifferenzen von Heizdämpfen.

Gehen wir einen bestimmten Fall durch und fragen uns, wie viel WE werden dem Kocherinhalt durch eine etwas mit Stein belegte Kupferrohr-Heizleitung zu Anfang und Ende der Kochperiode pro qm Heizfläche und Stunde zugeführt und zwar bei

Digitized by Google

Verwendung gesättigten Dampfes von 3 Atm. Ü (142,8° C) und dann mit auf 250° C überhitztem Dampf?

Nehmen wir nach dem Kocherdiagramm Fig. 160 S. 353 an, die träge zirkulierende Flüssigkeit sei in beiden Fällen zu Anfang 52,8° warm, zu Ende 125,8°, so ist die nach S. 390 massgebende Temperaturdifferenz $(t_d - t_f)$ bei

gesättigtem Dampf	überhitztem Dampf
zu Anfang 90° C	zu Anfang ∾ 197° C
zu Ende 17° C	zu Ende ∾ 124° C.

Die in 1 Stunde und durch 1 Quadratmeter mit Kruste belegte Rohrheizfläche in die Flüssigkeit übergeführte Wärme ist dann $Q = k_1 (t_d - t_f)$, folglich bei

gesättigtem Dampf
zu Anfang 604 . 90 = 54360 WE
zu Ende 604 . 17 = 10268 WE
überhitztem Dampf
zu Anfang 604 . 197 = 118988 WE
zu Ende 604 . 124 = 74896 WE

wenn $k_1 = 604$ als richtig angenommen wird.

An diesen Rechnungsresultaten erkennt man theoretisch den Wert der Dampfüberhitzung. Er liegt nicht etwa vorwiegend in dem etwas höheren Wärmegehalt des Dampfes, sondern besonders in der Güte oder in der höheren Temperatur desselben, welche zu einer viel höheren Temperaturdifferenz zwischen eintretendem Dampf und Kocherinhalt von Anfang bis zu Ende des Kochprozesses führt.

Von dieser Temperaturdifferenz ist nun besonders bei der indirekten Heizung nach dem S. 390 Gesagten die Heizkraft des Dampfes bezw. der Uebergang der Wärme des Dampfes in die Kochflüssigkeit direkt abhängig.

Sache der Praxis ist es, die für die verschiedenen Stoffe günstigsten Ueberhitzungsgrade des Heizdampfes auszuprobieren und sich die Vorteile der Dampfüberhitzung zu nutze zu machen. Diese Vorteile sind bei der indirekten Heizung wahrscheinlich recht nennenswerte.

Dass man übrigens längst, auch mit gesättigtem Dampf, in verhältnismässig kurzer Zeit Sulfitstoff zu kochen versteht, ist in vorstehenden ausführlichen Besprechungen der in- und ausländischen Kochverfahren genügend zum Ausdruck gekommen. Von dem S. 447 erwähnten ersten Gewährsmann, der vom Ueberhitzen nicht viel hält, weiss ich, dass er bei indirekter Heizung mit gesättigtem Dampf in 18—20 Stunden die Kochungen vollenden kann. Es kommt dabei ganz wesentlich auf den Dampfdruck oder die Höhe der Temperatur des Dampfes, auf die Grösse der Heizfläche und auf die Führung des Kochprozesses an.

Der stehende Kocher ist zum Schnellkochen besser geeignet als der liegende Kocher.

Bei der indirekten Dampfheizung der Sulfitkocher hat man in den letzten Jahrzehnten die Heizflächen meistens vergrössert, auch den Druck bezw. die Temperatur erhöht und sich dadurch das Mittel geschaffen, die Kochzeit zu verringern.

Nach dem S. 388 Gesagten genügte für Betrieb eines liegenden Kochers von 4 m Durchmesser, 12 m Länge mit 115 cbm freiem inneren Raum (davon 102,5 cbm gefüllt, S. 352 r. Sp. unten) eine kupferne Heizschlange von 27 qm Heizfläche bei 3¾ Atm. Ueberdruck (∾ 149° C) für indirekte Langsamkochung.

Solbrig nimmt für indirekte Heizung eines stehenden Kochers mit 190 cbm innerem Raume bei 7 Atm. Ueberdruck (∾ 169° C) gesättigtem Dampf 51¼ qm Heizfläche des 240 m langen Heizrohres von 68 mm äusserem und 60 mm l. Durchmesser an.

Im ersten Falle kommt auf 1 cbm inneren Kocherraum $\frac{27}{115} = 0{,}235$ qm Heizfläche, im zweiten Falle $\frac{51¼}{190} = 0{,}27$ qm Heizfläche. Solbrig hat demnach nicht nur eine etwas grössere Heizfläche, sondern ist auch im Vorteil durch höhere Temperaturdifferenz zwischen Dampf und Kochflüssigkeit.

Digitized by Google

Neuere liegende Sulfitkocher mit 160 und 190 cbm innerem freien Raum wurden mit 520 bezw. 650 m langen Hartbleirohr-Heizschlangen mit 40 mm äusserem und 20 mm innerem Durchmesser versehen, das entspricht $\frac{65,36}{160} = 0,48$ bezw. $\frac{81,7}{190} = 0,43$ qm Heizfläche für 1 cbm inneren Raum; die Heizrohre können mit 8 Atm. Ü ≅ 174° C gesättigtem Dampf geheizt werden.

Stehende Sulfitkocher mit 70 cbm innerem Raum finden sich mit 4 getrennten kupfernen Heizschlangen im unteren Teile des Kochers, je von 70 m Länge, 58 mm äusserem und 50 mm innerem Durchmesser. 280 m im ganzen ergeben 51 qm Heizfläche, oder auf 1 cbm inneren Raum kommen $\frac{51}{70} \cong 0,73$ qm Heizfläche, die mit 7 Atm. Ü gesättigtem, also 169° C warmem Dampf gespeist werden.

Man erkennt an diesen Beispielen, dass man sich auch ohne Ueberhitzung des Dampfes durch Erhöhung des Druckes (und damit Anwendung einer höheren Temperatur) und Vergrösserung der Heizfläche der Dampfschlange die Vorteile einer abgekürzten Kochzeit verschafft hat.

Höchstwahrscheinlich erreicht man dieselben Vorteile schon mit kleineren Heizflächen, sobald man den Dampf auf 250 bis 275° C überhitzt. Es ist ja möglich, durch grosse Temperaturdifferenz einen schnellen Uebergang der Wärme in die Kochflüssigkeit und dadurch eine lebhafte Zirkulation letzterer zu unterhalten.

Die Heizung durch direktes Einführen von Dampf in die Kochflüssigkeit ist, wie schon S. 354 gesagt und an dem Diagramm Fig. 162 gezeigt war, für Schnellkochen besonders geeignet. Wenn hierbei zu Ende des Kochens die Temperaturdifferenz $(t_d - t_f)$ noch eine genügende ist, wie es nach dem aus der Praxis stammenden Diagramme Fig. 162 auf S. 354 ersichtlich ist, so hat das immerhin besondere Kosten verursachende Überhitzen weniger oder keinen Wert. Nehmen wir 6 Atm. gespannten gesättigten Heizdampf an, so tritt er mit 164° C in den Kocher; es ist bei 139° C Fertigkochtemperatur schliesslich noch eine Temperaturdifferenz von 25° C vorhanden, welche sich also für schnelles Fertigkochen mit direktem Dampf als genügend gezeigt hat.

Vollendung der Kochung.

In den Soda- und Sulfat-Zellstofffabriken* wird wohl heute noch meistens die Kochung nach der Erfahrung beendet. Es gehört nur aufmerksame Beobachtung dazu, auf bestimmte Rohstoff- und Laugenmengen die anzuwendende Zeitdauer des Maximaldruckes bezw. der Maximaltemperatur unter Berücksichtigung der Laugenzusammensetzung zu ermitteln und später nach dem empirisch festgelegten Rezept für Laugenzusammensetzung, Kochtemperatur und Zeitdauer der Höchsttemperatur fertig zu kochen.

Gelegentlich der Kochdiagramme S. 350 etc. ist davon die Rede gewesen.

Fabrikanten, welche sich der quantitativen chemischen Analyse bedienen können, werden indes gut tun, ihre Ablaugen öfters genau zu untersuchen und ihre Kochrezepte nach den hierdurch gewonnenen Einblicken zu verbessern.

Für das Sulfit-Zellstoffkochen hat Prof. Dr. A. Mitscherlich eine Prüfungsmethode auf Garsein des Holzes angegeben. Darnach entnimmt man einem Probierventil des betriebenen Kochers in ein langes Reagensglas eine Laugenprobe und versetzt diese mit Ammoniak. Es fällt Calciummonosulfit ($CaSO_3$) als körniger Niederschlag aus. Die Menge dieses Niederschlages darf nicht unter ein gewisses Minimum sinken.

Prof. Max Schubert** beschreibt diese Prüfung wie folgt:

* Man vergleiche die Unterscheidung der Verfahren S. 348 ad 1—7.

** Die Zellulosefabrikation von Max Schubert, M. Krayn's Verlag, Berlin W., 1897, S. 105.

Digitized by Google

„Man nimmt ein etwa 200 mm langes, unten geschlossenes Glasrohr, in welches man ungefähr 60 mm hoch käufliche Ammoniaklösung füllt, fasst das Rohr mit einer Holzklemme an, lässt durch den Probierhahn die heisse Kochlauge hinein (legt ein Gummiplättchen auf) und schüttelt die Mischung gut durcheinander. Das Glas wird in einen Reagensständer abgestellt. Das Ammoniak verbindet sich mit dem einen Teil der schwefligen Säure des doppeltschwefligsauren Kalkes, wodurch der übrig bleibende einfach schwefligsaure Kalk oder das Calciummonosulfit unlöslich wird, sich ausscheidet und am Boden als weisses Pulver absetzt. Je mehr sich nun der Kochprozess dem Ende nähert, je weniger Bisulfit ist darin, je niederer, grobkörniger und gelblicher wird der Niederschlag bei Probeentnahme. Erscheint nur noch ein 6–8 mm hoher Niederschlag in den von Viertel- zu Viertelstunde genommenen Proben, so ist die Kochung beendet; es muss der Gasdruck abgelassen oder das Gas übergetrieben werden."

In Sulfitstofffabriken, wo die frischen Laugen titriert werden (s. S. 122 etc.), ist die eben beschriebene Prüfungsmethode verlassen; man titriert die Kochlösungen von Zeit zu Zeit, gegen Beendigung öfter, und wenn der Gesamt-SO_2-Gehalt auf 0,6 bis äusserst 0,4 pCt. gesunken ist, beendet man den Kochprozess durch Abstellen des Dampfes und Abgasen des Kochers.

Bei genügend langer, aufmerksamer Beobachtung erkennt man übrigens das Garsein einer Kochung schon an der weingelben Farbe, an dem charakteristischen, stechenden Geruch und der Klebrigkeit der Flüssigkeit. Wird die Ablauge trübe, dunkelrot bis braun und besitzt sie einen unangenehm süsslichen Geruch, gibt sie mit Ammoniak keinen Niederschlag und mit Jod keine deutliche Reaktion auf SO_2 mehr, so ist der Stoff überkocht, d. h. er ist verdorben, hat eine braune Farbe und ist unbleichbar.

Sowohl das Kirchnersche Diagramm Fig. 160 S. 353, als auch das Dr. Harpfsche Fig. 161 S. 354 zeigen den Verlauf normaler Sulfitkochungen.

Die gewichtsanalytische Untersuchung der Ablauge einer überkochten Füllung ergab nach Dr. Harpf*:

9,675 pCt. Trockensubstanz,
8,452 „ verbrennliche Körper,
1,223 „ Asche,
0,487 „ Ca O,
0,069 „ Mg O,
0,019 „ Fe O,
0,131 „ SO_3 = 0,233 pCt. Ca SO_4.

Der Fehlbetrag an Kalk (nahezu 55 pCt.) und Basen im Vergleich mit den Frischlösungen mussten in den Ablaugen als organische Salze gelöst oder im Stoff enthalten sein. Der Aschengehalt des gewaschenen lufttrockenen Stoffes war auch sehr hoch, nämlich 4,372 pCt.

Nach Vollendung des Kochprozesses enthält der Kochapparat den heissen Stoff mit der heissen Ablauge, sowie, wenn ein Dampf- oder Gasraum im Kocher vorhanden ist, Wasserdampf mit Gasen. (in Sulfitkochergasräumen SO_2).

Es muss nun bei rationeller Arbeitsweise angestrebt werden, ausser dem Stoff auch die übrigen im Kocher befindlichen Werte nach Möglichkeit zurückzugewinnen.

Die Werte bestehen bei den Soda- und Sulfatverfahren in der Ablauge selbst, welche in wieder verwendbare Salze umgewandelt werden, beim Sulfitverfahren in der schwefligen Säure der Abstossgase. Ausserdem lässt sich ein gewisser Teil der Wärme der Abgase und Ablaugen bei allen Verfahren zurückgewinnen.

Ablassen des Dampf- oder Gasdruckes aus den Kochapparaten.

Nach der Vollendung des Kochprozesses muss zunächst die Temperatur im Kocher schnell erniedrigt werden; dies wird durch Ablassen des Dampfes oder der Gase aus dem Kocher erreicht. Früher stiess man die Abgase der Kocher in die Luft. In der Gelbstrohstofffabrikation geschieht dies in manchen Betrieben wohl heute noch. Bei der Herstellung des Strohstoffes mit Aetznatron- und Sulfatlauge, sowie bei der Sulfit-Holzzellstofffabrikation erkannte man bald, dass die grossen Abgas-Mengen der Vegetation der Umgebung schädlich und den Umwohnern lästig wurden und dass ausser-

* A. Harpf's Dissertation 1892. Bern. S. 30.

Digitized by Google

dem das Abgas grosse Mengen Wärme, beim Sulfitkochen auch viel wiedergewinnbare SO_2 fortführte. Der Kampf der Umwohner unserer industriellen Anlagen gegen belästigende üble Gerüche, die Fürsorge der Behörden für die Erhaltung möglichst reiner Luft in unseren Fabrikgegenden und das Streben der Halbstofffabrikanten, die Herstellung ihrer Fabrikate zu verbilligen, wirkten zusammen, das Abstossen der Kochgase ins Freie so gut wie ganz abzuschaffen.

Die Forderungen der Behörden oder der Umwohner und die eines ökonomischen Betriebes stimmen hier glücklich überein.

Wo das Abstossen der Kochergase noch geschehen darf und geschieht, sollte man sich zunächst klar sein, dass man nicht nur eine grosse Menge Dampf und damit Wärme, die man vorteilhaft ausnützen könnte, sondern auch mitgerissene, event. wertvolle Kochflüssigkeit verliert, welche Dächer- und Gebäudeteile, auf die sie spritzt, verdirbt und in kurzer Zeit reparaturbedürftig macht.

Um wenigstens das Verspritzen und den Verlust mitgerissener Flüssigkeiten zu vermeiden, kann man einen einfachen Apparat in die Abblaseleitung einschalten, der hier

Abdampf-Entwässerer

genannt sein mag und der ganz nach dem Prinzip des S. 148 beschriebenen und Fig. 30 und 31 skizzierten Spänesammlers (Zyklon, Isolator) gebaut sein kann.

Verfasser wandte solche Abdampf-Entwässerer für Abblasen der Natronzellstoffkocher in Aschaffenburg schon 1876 an und gewann nicht unbedeutende Mengen mitgerissener, brauner Kochlaugen zurück, die in das Sammelbassin der zu regenerierenden Laugen zurückgeleitet wurden.

Noch vorteilhafter ist es, die Abdämpfe durch Oberflächen-Kondensatoren oder Kühlschlangen, welche in Wasser- oder Frischlaugenbehältern angeordnet sind, zu kondensieren. Man schafft sich dadurch warmes Waschwasser bezw. warme Kochlaugen; man verringert den restlichen Abdampf wesentlich und hält mitgerissene Laugen zurück.

Um die Ablaugen auch in diesem Falle in möglichst konzentriertem Zustande zu gewinnen, empfiehlt es sich, die Dämpfe erst durch einen Abdampfentwässerer und dann durch die Kühlschlange, welche beide in der kühlenden Flüssigkeit liegen, gehen zu lassen. Die in ersterem abgeschiedene Flüssigkeit ist wertvolle Lauge, das Kondensat der Kühlschlangen ist in der Hauptsache wertloses Kondensationswasser, die latente und ein Teil der Flüssigkeits-Wärme des Dampfes geht in das Kühlwasser über, welches beim Waschen des Stoffes, zum Kesselspeisen etc. vorteilhafte Verwendung finden kann. Machen wir uns klar, welche Mengen Wärme in den Abstossdämpfen und Ablaugen stecken.

Wärmerückgewinnung aus den Abgasen und Ablaugen.

Nehmen wir einen Natronholzzellstoffkocher nach Taf. 164 S. 367 an, so hat der Unterkessel etwa 15,05 cbm, der Oberkessel etwa 2,8 cbm, die zwei Verbindungsstutzen etwa 0,15 cbm, zusammen 18 cbm Inhalt. Nach den Erläuterungen S. 368 werden 4 fm Holz und 9,8 cbm Lauge eingefüllt; da das Holz einen Teil der Lauge (etwa 2 cbm) einsaugt, so können wir 11,5 cbm von Holz, Lauge und Eisensieben erfüllt rechnen und 18 — 11,5 = 6,5 cbm als Dampfraum annehmen; nun wird das Ganze auf 10 Atm Ü = 183° C erhitzt. Der Dampfraum füllt sich mit Dampf gleicher Spannung und Temperatur.

Abgesehen von der Wärme der Kocherwandungen selbst und der nach Aufhören der Einwirkung des Feuers von den rotglühenden Mauern nachströmenden Wärme enthalten:

6,5 cbm Dampf, 10 Atm. Ü, 5,59 · 6,5 ≅ 35,75 kg wiegend,

35,75 · 662,33 = 23677 WE

4 fm Fichtenholz ≅ 1800 kg wiegend, spezifische Wärme (c = 0,65; t = 183 °C)

1800 · 0,65 · 183 = 212280 WE

9,8 cbm Lauge (10° Bé) ≅ 10500 kg

Digitized by Google

wiegend, Flüssigkeitswärme à kg 185,56 WE

$10500 \cdot 185{,}56 = 1\,948\,380$ WE

d. h. der Kocherinhalt enthält insgesamt

2 184 337 WE.

Beim Abstossen des Dampfes und bei der damit zusammenhängenden Abkühlung des Stoffes auf 100° C werden vor dem Oeffnen in dem Kocher annähernd folgende Wärmemengen bleiben:

8 cbm Dampf, 0 Atm. Ü, $8 \cdot 0{,}587 \cong 4{,}6$ kg wiegend

$4{,}6 \cdot 497 = 2287$ WE

650 kg Zellstoff ($c = 0{,}65$; $t = 100°$ C)

$650 \cdot 65 = 42\,250$ WE

7 cbm 25° Bé $\cong 8470$ kg wiegend, Flüssigkeitswärme à kg 100 WE

$8470 \cdot 100 = 847\,000$ WE

d. h. der Kocherinhalt enthält insgesamt

891 537 WE.

Durch das Abblasen des Dampfes sind demnach

$2\,184\,337 - 891\,537 = 1\,292\,800$ WE

aus dem Kocher abgeführt worden.

Gelingt es bei geeigneten Einrichtungen, von den mitgerissenen braunen Laugen $400\ l = 484$ kg wiegend, 100° warm zurückzugewinnen, so bleiben zur Verdampfung von Wasser aus den braunen Laugen im Kocher

$1\,292\,800 - 48\,400 = 1\,244\,400$ WE,

während der Abstossperiode werden durchschnittlich etwa 500 WE pro kg Dampf verbraucht.

Mit den 1 244 400 WE können also tatsächlich die oben fehlenden 2400 *l* Wasser aus den Laugen verdampft worden sein.

Nimmt man an, man könne in Kühlschlangen oder geeigneten Kondensationseinrichtungen den Dampf in Wasser von 100° C umwandeln, so müssten die 1 244 400 WE in das Kühlwasser o. dgl. übergegangen sein. Dies wird nicht vollständig erfolgen; immerhin darf man rechnen, in den starken braunen Laugen zu erhalten $847\,000 + 48\,400 = 895\,400$ WE, die der Regenerierung zu gute kommen und für das Kühlwasser der Kondensationseinrichtungen etwa 80 pCt. von $1\,244\,400 = 1\,000\,000$ WE nutzbar machen.

Dies in Kohlen, welche pro kg 5000 WE in Wasser überführen, umgerechnet, ergibt 200 kg Kohle, die durch Schaffung warmen Fabrikationswassers für den Betrieb nutzbar gemacht werden können.

In ähnlicher Weise lassen sich in allen Fällen, wo heisse Abgase und Ablaugen aus Kochern abgestossen werden, Rechnungen anstellen.

Direkte Nutzbarmachung der in Kocher-Abgasen enthaltenen Wärme durch Ueberdrücken von einem Kocher in einen anderen frisch gefüllten.

Das Ueberdrücken der Abgase einer beendigten Kochung in einen anderen frisch gefüllten Kocher lässt nicht nur die ganze Wärme des Abdampfes, die, wie am vorigen Beispiel gezeigt war, sehr beträchtlich ist, für die neue Kochung nutzbar werden, sondern das stückige Rohmaterial ist auch sehr geeignet, die beim Abstossen in die Luft lästigen Riechgase zu absorbieren. Beim Sulfitverfahren kommt ausserdem noch die schweflige Säure der neuen Kochung zu gute.

Das Uebertreiben der Abgase ist in der Zellstoffindustrie allbekannt. Am idealsten finden wir das Ueberdrücken nicht nur der Gase, sondern der ganzen heissen Laugen von A. Ungerer an seinem Zellulose-Kochapparat (S. 370/71, Fig. 166) durchgeführt. Für eine Kochung braucht der Apparat die Füllung eines Kochgefässes frischer heisser Lauge und eine Füllung heissen Dampf, beide aus dem Laugenkessel entnommen; die ganze Wärme der Lauge und des Dampfes abzüglich der Strahlungs- und Leitungsverluste, die durch Einhüllen der Kochapparate und Leitungen auf ein Minimum verringert werden, kommt den nachfolgenden Kochapparaten und schliesslich dem Wasser im Kühler K zu gute.

Von dem Uebertreibverfahren machen wohl die meisten noch betriebenen Soda- und Sulfat-Zellstofffabriken Gebrauch. Das Uebertreiben von Gasen oder von überschüssiger Kochflüssigkeit aus einem Sulfit-

Digitized by Google

kocher direkt in den anderen, was ebenfalls sehr vorteilhaft ist, wird z. Z. weniger geübt, da andere bewährte Einrichtungen zur Wiedergewinnung der schwefligen Säure in Gebrauch sind.

Wärmeverlust durch Abtreiben der heissen Kochflüssigkeit aus dem Kocher.

Beim Abtreiben heisser Ablaugen aus den Kochern direkt in das Abwasser der Fabrik entsteht ein grosser Wärmeverlust. Derselbe sei hier an einem Beispiel dargelegt.

60 cbm Ablauge im Gewicht von 62 500 kg werden mit 1/3 Atm. Ü abgedrückt. Die Flüssigkeitswärme ist etwa 111,5 WE pro kg. Es gehen also mit der Lauge

$$62\,500 \cdot 111{,}5 = 6\,968\,750 \text{ WE}$$

aus dem Kocher verloren. Lässt man diese Ablauge eine Kühlschlange passieren, welche sie auf 45,3 abkühlt, so enthält die Ablauge nur noch etwa 45,5 WE pro kg; es sind an das Kühlwasser

$$62\,500 \cdot 66 \backsim 4\,000\,000 \text{ WE}$$

übergegangen oder 800 kg Kohlen im Betriebe gewonnen, sofern das erwärmte Kühlwasser vorteilhafte Verwendung finden kann. Man sieht, dass es sich hier um grosse Wärmemengen handelt, welche verloren oder teilweise zurückgewonnen werden können.

Wert des Uebertreibens für die Geruchsbeseitigung.

Abgesehen von dem Vorteil der Wärme-Rückgewinnung hat das Uebertreiben der Abgase aus den Kochern der Zellstofffabrikation den hohen Wert, dass eine der Quellen übler Gerüche damit so gut wie ganz beseitigt ist.

Auch das Kühlen der Ablaugen wird deren Gerüche wesentlich verringern.

Das Abtreiben der Gase aus den Sulfitkochern.

In der zu Anfang der 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts v. Prof. A. Mitscherlich gedruckten Geheimschrift heisst es nach Musspratt, Chemie, bearbeitet von Stohmann und Kerl VI. S. 1735:]

„Um die schweflige Säure, welche bei der Kochung in der Flüssigkeit verbleibt, auszutreiben und dadurch wieder nutzbar zu machen und um ausserdem eine Temperaturerniedrigung der Flüssigkeit im Kocher zu bewirken, wird die schweflige Säure durch das Dampfventil abgelassen. Das Bleirohr, welches die Gase fortführt, lässt man in einigen Schlangenwindungen durch einen grösseren Wasserbehälter gehen und lässt hinter dem letzteren das kondensierte Wasser, welches viel schweflige Säure gelöst enthält, unter Wasserverschluss in einen besonderen Behälter laufen, um dasselbe später in der Wäscherei zu benützen. Die nicht verdichtete gasförmige schweflige Säure wird von dem Kühler durch ein Ableitungsrohr in einen nur für diesen Zweck bestimmten Kalkturm getrieben. In letzerem entsteht eine konzentriertere Lösung als in den Türmen, in welche die Ofengase eintreten, weil das hier eingeführte Gas verdünnte schweflige Säure ist. Die abfliessende Lösung geht mit der aus den anderen Türmen kommenden in die Laugenbehälter.

Im Winter muss auf die Uebertreibröhren acht gegeben werden, um ein Einfrieren zu verhüten, da die sich bildende Lösung der schwefligen Säure schon bei einer Temperatur von 5 ° fest wird.

Dr. Harpf beschreibt in seiner Dissertation (18 2) das Uebertreiben oder Abgasen wie folgt:

„Man öffnet ein Ventil (des Kochers) und lässt durch ein langes Bleirohr so viel gasförmige schweflige Säure, gemischt mit Wasserdampf, aus dem Kocher, am besten in einen dazu besonders aufgestellten Uebertreibturm ausströmen, bis der innere Druck auf etwa 1 at (Atm. abs. ~ 101 ° C Temperatur) gesunken ist. Man tut dies, um erstens das entweichende Gas zu gewinnen und zweitens die Röhren, durch welche die Lauge beim Ablassen fliesst, einem nicht zu hohen Drucke aussetzen zu müssen."

Prof. M. Schubert sagt in seiner Cellulosefabrikation 1897 S. 106:

„Nachdem in dem Uebertreibturm Wasser heruntergelassen wurde, öffnet man das Hauptventil auf dem Kocher, so dass die gasförmige SO_2 durch ein Bleirohr, welches der Abkühlung wegen in Schlangenwindungen durch Wasser geführt ist, nach dem Uebertreibturm gelangt; sobald die sich dort bildende wässerige Lösung 4° erreicht hat, lässt man sie in den Säurebottich fliessen. Da oft zeitweise eine Lösung von 10–12° Bé erreicht wird, ist diese Ueber-

treibsäure für den Fabrikanten sehr gut nutzbar. Er verbessert damit den Gehalt seines zur nächsten Kochung nötigen Laugenvorrats.

Verfasser hat in einem Ende der 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts geleiteten Betriebe einer Sulfitfabrik von diesem Vorteil ebenfalls Gebrauch gemacht.

Es liegt sehr nahe, die Abstossgase bei Mehrkocherbetrieben auch beim Sulfitverfahren von einem fertigen Kocher in einen frisch mit Holz gefüllten überzuführen und so Wärme und schweflige Säure der folgenden Kochung nutzbar werden zu lassen. Da dies aber nicht immer mit der Zeit passt, so wird man weitere Einrichtungen zur Verfügung haben müssen, um rationell zu arbeiten.

Es ist übrigens zu bemerken, dass das Abtreiben von Gas auch während des Kochprozesses schon geschieht, z. B. beim Ritter-Kellner-Verfahren (man vergl. Text S. 354 und Diagramm Fig. 162). Auch Solbrig empfiehlt, bei zu rasch vorwärtsgehendem Kochprozess bei Eintritt von 2,5—3 Atm. Druck und 120° C Temperatur im Kocher Gase aus dem Dampfraum überzutreiben.

Ausser den Uebertreibtürmen für Anlagen mit Turmbetrieb gibt es, wie in vorstehendem an verschiedenen Stellen des Textes bereits gezeigt wurde, sehr verschiedene Wiedergewinnungsanlagen, deren Wichtigkeit S. 344 besonders betont war.

Solbrig arbeitet mit drei liegenden Kesseln, die zum Teil mit Kalkmilch gefüllt sind und in welchen Milch und Abstossgase, im Gegenstromprinzip geführt, eine vorzügliche Wiedergewinnung der schwefligen Säure der Abgase erzielen lassen.

Der vorn S. 329—332 besprochene Apparat von Ernst Porak ermöglicht ebenfalls eine bequeme Wiedergewinnung, welche 37 pCt. SO_2 ersparen lässt.

Auch Dr. Franks Lösungs-Herstellungsapparat (S. 332 etc.) ist speziell für SO_2-Wiedergewinnung aus den Abgasen konstruiert.

Die Flodquistschen Kammerapparate, die Dougall- und Partington- (S. 328), die Burgess- (S. 335) und Stebbins- (S. 339) Apparate eignen sich sämtlich gut zur SO_2-Wiedergewinnung aus den Abgasen. Endlich sei auf die S. 340 skizzierte rationelle deutsche Wiedergewinnung der schwefligen Säure aus den Abgasen verwiesen.

Einige dieser Anlagen beziehen sich auch auf die Wiederverwendung eines Teiles der im Laufe des direkten Kochprozesses überschüssigen Sulfitlösungen. Wenn nämlich die Kocher prinzipiell auch bei direkter Dampfkochung schon anfangs soweit mit Sulfitlösung gefüllt werden, dass alles Holz (bis an das obere Mannloch stark eingetreten) mit Flüssigkeit bedeckt ist, so wird durch den Kochdampf die Flüssigkeitsmenge derart vermehrt, dass sie teilweise aus dem Kocher austreten muss Die erste, noch wenig verdünnte und wenig mit organischen Bestandteilen beschwerte austretende Lösung kann dann stets den frischen Kochlösungen in den Vorratsgefässen zugeteilt werden, wodurch SO_2 und Wärme den vorrätigen Kochlösungen direkt wieder zugute kommt.

Um textliche Wiederholungen zu vermeiden, verweise ich auf den Abschnitt Wiedergewinnungs-Einrichtungen S. 402/07, wo die Wirkungsweisen des Ritter-Kellner-Kondensators, des Hodgkinschen Separators und der Dr. Drewsenschen Rückgewinnungs-Einrichtungen für SO_2 enthaltende warme Lösungen ausführlich beschrieben sind.

Selbsterzeugung wasserfreier flüssiger Schwefligsäure.

G. Türk, Karlsruhe (Baden) besitzt das D. R.-P. Nr. 115608 und ausländische Patente auf ein Verfahren zur Verdichtung der Abgase aus den Sulfitkochern.

Im heissen Sommer fällt es in Sulfitzellulosefabriken, besonders in solchen mit Turmbetrieb, häufig schwer, so hochgradige Calciumbisulfitlaugen herzustellen, wie sie zu normalen Kochungen erforderlich sind. Solche Fabriken sind dann gezwungen, wasserfreie flüssige Schwefligsäure zu verhältnismässig hohem Preise zu beziehen,

Digitized by Google

wodurch sich die Betriebskosten nicht unwesentlich erhöhen.

Mit dem in Fig. 215 wiedergegebenen Apparat kann sich jede Zellulosefabrik die flüssige SO_2 aus den Abgasen der Kocher, wie sie sich während und nach beendeter Kochung als Uebertreibgase ergeben, selbst herstellen.

A ist ein Kocher, aus dem die aus Wasserdampf (H_2O) und SO_2 bestehenden Abgase durch die Kühlschlange in B geführt und abgekühlt werden. Dabei kondensiert Wasserdampf mit soviel SO_2-Gas, dass daraus eine wässerige und kalkfreie Lösung von etwa 5 pCt. SO_2-Gehalt hervorgeht, welche durch den Abscheider C und die Bleirohrleitung r, o^1, o^2, o^3 und o^4 in einen der Laugenbehälter K^1 bis K^4 abläuft. Für den Fall, dass besonders rasches Abgasen mit Rücksicht auf den Schnellkochbetrieb wünschenswert erscheint, sollte noch eine zweite Kühlschlange D und ein zweiter Abscheider E eingeschaltet werden, damit die Kondensation eine vollkommene ist.

Schwefligsäure-Gase, der Frischlaugenerzeugung zu dienen (in Fig. 215 Rohrleitung h^1 bis m). Im Türkschen Apparat aber passieren diese unkondensierten Gase noch einen Gastrockner F, worin denselben durch konzentrierte Schwefelsäure der letzte Rest Feuchtigkeit entzogen wird, um dann im Kompressor G auf 3—5 Atm. Ueberdruck verdichtet zu werden. Die dabei auftretende Wärme wird durch den Kühler H beseitigt, die SO_2 verflüssigt sich dabei und tritt durch das Rohr f in den hermetisch geschlossenen Vorratskessel T über. Die im Kessel ursprünglich enthaltene Luft wird bei allmählicher Füllung des Kessels mit flüssiger SO_2 durch das Rohr g in den Turm abgeführt.

Für den Fall, dass beim ersten Ansturm der Gase im Beginn des Abgasens der Kompressor die ganze Menge der Gase nicht zu fassen vermag, geht der Ueberschuss durch das Rohr h^1 und das Tauchrohr m in den Turm.

Gelangen zum Kompressor zu wenig Abgase, so entsteht ein Vakuum in $h\,h^1$,

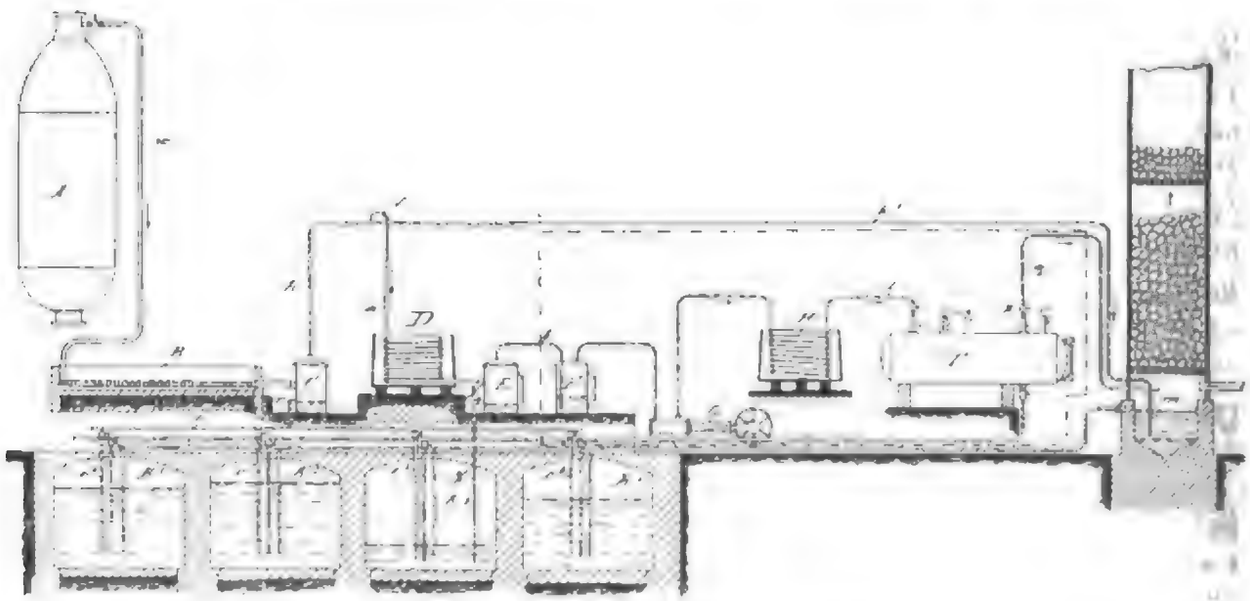


Fig. 215. G. Türk D.R.-P. Schwefligsäure-Verdichtung.

Ein grosser Teil der Abgase bleibt nun aber hierbei unkondensiert in Gasform bestehen, welcher bei normaler Regenerationseinrichtung in den Säureturm oder einen besonderen Absorptionsturm abgeführt werden müsste, um, wie die frischen

die Lösung steigt im Tauchrohr m, bis bei einer gewissen Höhe sich ein Vakuum-Ventil öffnet und die Bedienungsmannschaft zur Abstellung des Kompressors ruft.

Die so gewonnene, in T unter etwa $1^1/_1$ Atm. Druck aufbewahrte flüssige SO_2

Digitized by Google

kann nach Belieben zur **Verstärkung der Kochlaugen** (wie käufliche flüssige SO_2) verwendet oder aber an Brauereien, Zuckerfabriken, Eisfabriken, Stärkezuckerfabriken etc. verkauft werden.

In beigefügter Fig. 215 ist der gegen gewöhnliche Anordnung vermehrte Teil mit einer — · — · -Linie umzogen. Es handelt sich also um die zur gewöhnlichen Abgas-Regeneration hinzugekommenen Einrichtungen F, G, H und T mit den Rohrleitungen.

Die Kosten dieser neu hinzugekommenen Einrichtung werden für eine Sulfitzellstoffabrik von 15 t tr. ged. Tagesproduktion mit Rohrleitungen vom Patentinhaber auf M. 4500.— veranschlagt.

Herr Türk berichtet nun über die Wirtschaftlichkeit dieser Sache wie folgt:

In gut geführten Sulfitzellulosebetrieben stellt sich der Schwefelverbrauch für 100 kg Zellulose auf 12—14 kg einschliesslich aller Verluste, welche sich beim Abrösten von Schwefelkies oder beim Brennen von Roh-Schwefel unvermeidlich ergeben. Es sei also ein Durchschnittsverbrauch von 13 kg Schwefel angenommen. Das sich bei den Kochungen ergebende Quantum Abgase ist selbstredend abhängig von der Zusammensetzung und dem SO_2-Gehalt der Kochlaugen. Bei normal gekochtem, von allen Inkrusten befreitem Stoff ist der Verbrauch an SO_2 aus den Lösungen ein ganz bestimmter, steigt bei leicht bleichfähigem und fällt bei hartem Stoff. Da aber immer ein ansehnlicher Ueberschuss an SO_2 im Kocher sein muss, so wird sich bei einer 4- und 3,5 prozentigen Lösung selbstredend mehr Abgas ergeben als bei 3 prozentigen Lösungen.

Erfahrungsgemäss sind zu 10000 kg Zellulose 100 cbm Lösung erforderlich.

100 cbm 3 pCt. SO_2-Lösung = 3000 kg SO_2
tatsächlicher Verbrauch beim
Kochen 13 kg S = 26 kg SO_2,
26 × 100 kg = 2600 „ „

folglich Ergebnis an Abgas = 400 kg SO_2. Etwa 50 pCt. davon werden in der Abgaskühlung mit dem Wasserdampf zu 5prozentiger kalkfreier SO_2-Lösung kondensiert, die restlichen 50 pCt. bleiben in Gasform und kommen zur Verdichtung zu flüssiger wasserfreier SO_2

= 4,00 cbm Lösung von
5 pCt. SO_2 = 200 kg SO_2
0,14 „ flüssige
100 pCt. SO_2 = 200 „ „

dazu 95,86 cbm Frischlauge
von 3 pCt. SO_2 = 2875,8 kg SO_2

100 cbm Kochlauge
von 3,275 pCt. SO_2 = 3275,8 kg SO_2
Säureverbrauch bei der zweiten
Kochung wieder 2600 „ „

Ergebnis an Abgas = 675,8 kg SO_2
50 pCt. = 6,76 cbm Lösung von
5 pCt. SO_2 = 338 „ „
0,241 cbm flüssige SO_2
von 100 pCt. = 338 „ „
93,099 cbm Frischlauge
v. 3 pCt. SO_2 = 2793 „ „

100 cbm Kochlauge
von 3,469 pCt. SO_2 = 3469 kg SO_2
u. s. w.

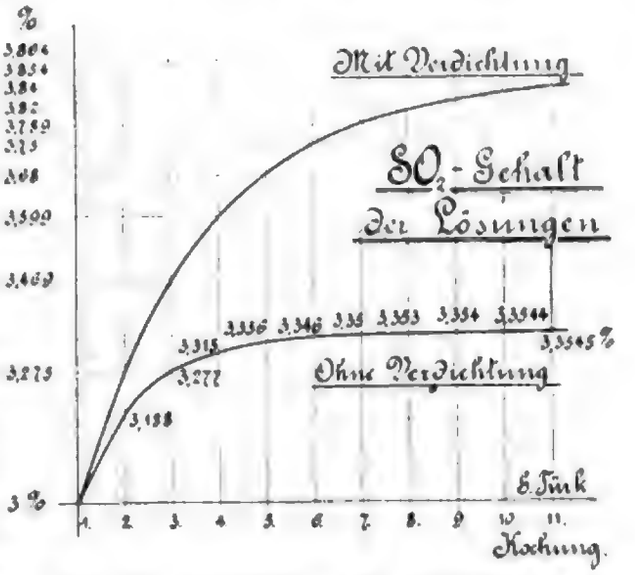


Fig. 216. Anreicherung der Kochlösungen.

Wie aus dem beigedruckten Vergleichsdiagramm Fig. 216 zu ersehen ist, steigt mit der SO_2-Verdichtung der Lösungsgehalt an SO_2 auf über 3,864 pCt. SO_2, während er ohne Verdichtung nur unter Zugabe der 5prozentigen SO_2-Lösung zu der Frischlösung nach gleicher Berechnung auf höchstens 3,354 pCt. SO_2-Gehalt steigt. Die Kurven der Diagramme verlaufen von den Punkten der höchst erreichbaren Anreicherungen horizontal. Um die Rechnung nicht zu sehr zu komplizieren, sind Verluste an SO_2 durch Undichtigkeiten etc. hier ausser Berücksichtigung gelassen, dieselben verändern das Resultat aber nur wenig, weil hier die faktischen SO_2-Gehalte der Lösungen im Kocher und nicht der Rohschwefel im Schwefelofen in Betracht kommen, daher die Schwefelverluste von etwa 5–6 pCt. durch die Verbrennung hier nicht in Rechnung zu ziehen sind.

Von der wirtschaftlichen Seite betrachtet, stellt sich das Bild wie folgt:

Erforderlich ist für tägliche Verdichtung von 1000 kg (bis zu 100 kg SO_2 pro Stunde gerechnet) ein Kompressor mit einer Sekunden-Leistung von 10 l Gas = 36000 l pro Stunde, und dieser beansprucht 3,53 PS zum Betriebe. Es berechnen sich dann die Verdichtungskosten für 1000 kg SO_2 in 24 Stunden:

20 Stdn. 3,53 = 70,6 PS/stdn. à 3 Pfg.	= M	2.12
2,1 × 20 = 42 cbm Kühlwasser à 2 Pfg.	„	—.84
2 Arbeiter à M. 3.	= „	6.—
Reparaturen $\frac{1500}{350}$	= „	4,28
Oel, Beleuchtung, Schwefelsäure etc. $\frac{700}{350}$	= „	2 —
5 pCt. Zinsen von M. 4520 — $\frac{225}{350}$	= „	—.64
20 pCt Amortisation v. M 4500.— $\frac{900}{350}$	= „	2 57
Selbstkosten ohne Schwefel p 1000 kg SO_2	M	18 45

d. i. 100 kg SO_2 ohne Schwefel rund M 2.—. Die M. 20.— betragenden täglichen Nebenkosten verteilen sich auf 10000 kg Zellulose. Auf 100 kg Zellulose: $\frac{20}{100}$ = 20 Pfg.

Muss die flüssige SO_2 von chemischen Fabriken bezogen werden, so kosten 1000 kg SO_2 mindestens M. 120.—, ab Wert des Schwefels, der bei Selbstherstellung aufgewendet werden müsste, 555 kg S à M. 10.— = M. 55.50, ohne Schwefel netto M. 64 50, auf 100 0 kg verteilt $\frac{64.50}{100}$ = 64,5 Pfg.

Der Bezug von flüssiger SO_2 ist also um 44,5 Pfg. auf 100 kg Zellulose teurer.

Es erscheint darnach zweifellos, dass in der Verflüssigung überschüssiger, durch den Abstossturm nicht rationell und vollständig wiedergewonnener Reste der SO_2-Gase im Türkschen Verdichter Vorteile für die Lösungs-Herstellung gewonnen werden und dass in Zeiten, in denen man mit weniger starken Lösungen (bei Herstellung bestellten härteren Stoffes) kocht, durch Verkauf der überschüssigen SO_2 nebenher noch besonders verdient werden kann.

Der Rückgewinnung der schwefligen Säure ist jedenfalls die grösste Aufmerksamkeit zu widmen; sie muss in der einen oder anderen Weise im Interesse der Wirtschaftlichkeit der Anlage und mit Rücksicht auf die Nachbarschaft in denkbar weitgehender Weise durchgeführt werden, geradeso wie dies bei den Natronverfahren seit Dezennien angestrebt und schliesslich erreicht wurde.

Das Abstossen der Kochlaugen.

Bei den Natronverfahren hat sich das Ueberdrücken der gebrauchten Laugen in Apparaten mit einer grösseren Anzahl nebeneinander angeordneter Kocher von einem Kocher in den nächsten sehr gut bewährt. Dieses Verfahren ist von A. Ungerer in Wien schon 1871 vorgeschlagen und dann praktisch durchgeführt worden. Eine Beschreibung dieser Arbeitsweise mit einer Apparatskizze Fig. 166 befindet sich vorn S. 370/72.

Während je eine Kochung fertig wird, ist die Neufüllung nur eines Kochers mit frischer Lauge aus dem Laugenerhitzungskessel und das Abstossen der einer Kocherfüllung entsprechenden Ablaugemenge in neutralem oder gar schwach saurem, stark abgekühltem Zustande, nachdem sie alle mit Holz gefüllten Kocher durchlaufen hat, vorgesehen. Theoretisch werden hier das Aetznatron und Schwefelnatrium und die Wärme in vollkommenster Weise für die Fabrikation nutzbar gemacht. Leider ist der ganze Apparat kompliziert, kostspielig und infolge seiner Ausdehnung für Wärmeausstrahlungsverluste sehr geeignet. Letzterer Uebelstand kann durch gute Einhüllungen der Kocher und Leitungen zwar gemindert, nicht aber ganz beseitigt werden.

Man hat im Laufe der Zeit die Zahl der Kocher von 9 auf 6, ja bis 4 oder 3 verringert und dann auch immer noch ziemliche Vorteile mit diesem Ueberdrückverfahren erzielt.

Vielfach begnügt man sich aber mit dem Uebertreiben der heissen Gase in einen zweiten frischgefüllten Kocher, wie dies oben S. 454/56 gesagt war; man gewinnt dadurch Wärme zurück und vermindert unangenehme Gerüche. Im übrigen werden die Ablaugen aus dem Kocher in Vorratsbassins für die Natronwiedergewinnung abgetrieben; die noch am Stoff hängenden braunen Laugen werden nach dem Entleeren der Kocher durch entsprechende

Digitized by Google

Auslauge- und Waschprozesse nach Möglichkeit durch die (am besten warmen) Waschwässer der Auslaugereien oder Waschereien (siehe diese S. 184—194) den Wiedergewinnungs-Einrichtungen (siehe diese S. 195 bis 262) ebenfalls zugeführt.

Eine dritte bewährte Methode ist die, den Abdampf bis etwa auf 2 Atm. Ü. für Vorwärmen eines Nachbarkochers zu verwerten und dann den Stoff mit der Ablauge zusammen in einen besonderen Nebenbehälter oder Abblasebottich abzudrücken und in diesem die freiwerdenden Abgase mittels zugeführter Wasser- oder Dünnlauge-Strahlen zu kondensieren. Dieses Wasser oder die Dünnlauge dürfen dafür etwas erwärmt sein. Zeichnungen und Beschreibungen derartiger Einrichtungen für Natronzellstoff finden sich vorn S. 374—381. Die ersten Ablaugen, sowie weitere zwei bis drei Abwaschungen mit warmem Wasser gehen durch falsche Böden der Abblasebottiche ebenfalls nach den Wiedergewinnungseinrichtungen.

Im allgemeinen darf gesagt werden, dass die Natronzellstoff-Ablaugen so weit den Wiedergewinnungs-Anlagen zugeführt werden, dass die trübe bis schwach weingelb erscheinenden Abwässer der Waschеinrichtungen (Waschholländer, Lespermont etc.), vermischt mit den übrigen fast chemikalienfreien Abwässern der Fabrik, bei Abführung in grössere Wasserläufe weder den Fischen noch den Anwohnern Schaden bringen oder letzteren merkbare Belästigungen verursachen; wenigstens sind wir in Deutschland so weit, Schäden ferne zu halten und Belästigungen durch diese Abwässer zu vermeiden.

Bei der Natronzellstoff-Fabrikation hatte man in Amerika den Wert der Abstosslaugen schon in den 60er Jahren erkannt. Die 1865 gegründete American Wood Paper Co. in Manayunk b. Philadelphia besass viele Oefen zum Eindicken der Ablaugen und zum Kalzinieren der Natronsalze.*

Jedoch sind diese ersten Einrichtungen im Laufe der verflossenen 40 Jahre, besonders auch in Deutschland, in der Art vervollkommnet, wie das in früheren Abschnitten beschrieben ist.

In der Sulfitzellstoff-Fabrikation begnügte man sich länger damit, die Abstossgase behufs SO_2-Rückgewinnung durch Kühlrohre und Türme oder durch Kalkmilchbottiche zu leiten und die Ablaugen mit etwa $^1/_2$ Atm. Ü. direkt in den Fluss abzustossen. Dieses Verfahren bringt, wie schon S. 456 gezeigt, einen grossen Wärmeverlust mit sich. Es findet zwar in grossen Wasserläufen eine baldige starke Abkühlung und Verdünnung statt, aber bis dieselben erfolgen, sind die im Abschnitt II D, S. 123 besprochenen Schäden auf der von den Ablaugen zurückgelegten ersten Strecke meist eingetreten. In Deutschland und anderen Kulturstaaten ist daher das Einlassen heisser, konzentrierter Sulfitablaugen durch die Behörden untersagt.

Die Wärme der Ablaugen kann man zum grössten Teil durch Kühlschlangen in kaltes Fabrikationswasser überführen und so der Fabrikation zu gute kommen lassen. Lässt man dann die starken Ablaugen vor dem Eintritt in den Fluss, mit den gesamten Fabrikationswässern auf die ganze Tagesmenge gleichmässig verteilt, zusammen abfliessen, so findet eine erwünschte weitere Abkühlung und ebenfalls vor Eintritt in den Fluss die nötige Verdünnung statt.

Nach dem Vorbild des Natronzellstoffkochens drückt man wohl auch während des Kochens die überschüssigen Sulfitlösungen und nach Fertigkochen die Abstossgase in einen benachbarten, frisch mit Holz gefüllten Kocher und gewinnt dadurch für den neuen Kochprozess Wärme und SO_2 zurück. Die Ablauge wird dann vielfach in lange Bassins mit einem Vorrat von Fabrikationsabwasser, in welchem eine ausreichende Verdünnung und Abkühlung stattfindet, abgedrückt. Die folgenden zwei Abwaschungen der Ablauge, welche bei uns meist im Kocher selbst mit lauwarmem und kaltem Wasser geschehen,

* C. Hofmann, Handbuch der Papierfabrikation II. Aufl., S. 1392 unten.

Digitized by Google

sorgen für weitere Reinigung des Stoffes, sowie auch für Abkühlung und Verdünnung der ersten starken Ablaugen.

Für diese grossen Misch- und Sammelbassins hatten oder haben noch heute die Behörden eine besondere Vorliebe. Dr. Leo Gottstein sagte in Heidelberg Juni 1905: Es ist fehlerhaft, die Abwässer von Zellstofffabriken lange in grossen Gruben aufzuhalten, wegen Verderbnis des Grundwassers bei Undichtheit der Gruben und vermehrter Pilzwucherung (Algenbildung) bei Faulen des Wassers. Gottstein verlangt ausreichende Verdünnung und möglichst rasches Ablassen der Ablaugen in den Fluss.

Die in der Natronzellstofffabrikation bewährte, oben erwähnte Methode des Abdrückens des ganzen Kocherinhalts bei etwa 2 Atm. Ü. in einen Nebenapparat haben auch die Ritter-Kellner-Fabriken angenommen. Unter gewissen Bedingungen für Bauart der Kocher (stehend, unten am besten konisch) und bei entsprechender Beschaffenheit der Holzspäne und Kochlösungen geht das auch ganz gut durchzuführen. Neben den grossen Vorteilen der Zeitgewinnung und Schonung der teuren Kochapparate hat die Sache aber auch den Nachteil grösserer Wärme- und SO_2-Verluste. Es ist Sache der Beobachtung in der Praxis und längerer Erfahrung, ob die Vor- oder Nachteile überwiegen.

Die Abführung der durch Spritzwasser bereits verdünnten Ablaugen und der nachfolgenden Abwässer dieses Nebenbehälters oder Ausblasebottichs geschieht, wie S. 399, Tafel 189 gezeigt war, durch ein Rohr (G, Fig. 4) am Boden aus dem Raume unter dem falschen Boden (F, Fig. 2).

Um in der Verdünnungs- und Abkühlungsfrage klar zu sehen, müssen wir die Mengen der Kocherablaugen, der ersten noch starken Waschlaugen und sämtlicher Fabrikationsabwässer berücksichtigen. Diese Mengen werden je nach dem Betriebsverfahren in verschiedenem Verhältnis zu einander stehen. Das indirekte Dampfkochverfahren liefert weniger, aber stärkere, das direkte Dampfkochverfahren mehr, aber dünnere Kocherablaugen. Bei den Abwässern fällt ins Gewicht, ob ungebleichter oder gebleichter Stoff hergestellt wird. Nach der Erfahrung braucht man für Herstellung von 1 kg ungebleichtem trocken gedachtem Stoff 400—500 l, von 1 kg gebleichtem Stoff 550—600 l Fabrikationswasser. Es muss aber noch berücksichtigt werden, welcher weitere Verdünnungsgrad im Flusse durch das Flusswasser notwendig erscheint, um die Schädlichkeit auf Fische und andere Lebewesen im Wasser, sowie eine Belästigung der Anwohner nach Möglichkeit zu beseitigen.

Es sollen das Ritter-Kellner-Verfahren nach den S. 347 von einem zuverlässigen Beobachter gegebenen Verhältnissen und das Langsamkochverfahren (Mitscherlich) nebeneinander gestellt werden.

Rechnet man in beiden Fällen für 10000 kg lufttrocken ungebleichten Sulfitstoff pro Tag 65 rm 10 bis 20 cm starken Nadelrundholzes. Diese ergeben etwa 19800 kg reines Holz mit etwa 14,2 pCt. Wasser.

Dasselbe zerfällt in:

10000 kg lufttrocken = 9000 kg absolut (100° C) trockenen Zellstoff,
2800 „ Wasser aus dem Holz,
8000 „ abs. tr. Holzbetandteile in den Fabrikabwässern.
19800 kg

Ritter-Kellner			Mitscherlich		
Frischlösung	96	cbm		78	cbm
Dämpfen des Holzes	—	„	Vermehrung	4	„
Direkter Dampf: Vermehrung	39	„	Indirekte Heizung	—	„
	135	cbm		82	cbm

Digitized by Google

Ritter-Kellner		Mitscherlich	
Flüssigkeit-, Dampf- und Gas-		Nur einmaliges Dampf- und	
abstossen: Verminderung	34.6 „	Gasabstossen: Verminderung	4,5 „
	100,4 cbm		77,5 cbm
Am Stoff bleiben hängen:			
Verminderung	47.1 cbm	Verminderung	47,1 cbm
Abgestossene starke Lauge	53,3 cbm		30,4 cbm
Wasser der ersten Waschung:			
Vermehrung	46,7 „	Vermehrung	49,6 „
Starke Ablaugen	100 cbm		80 cbm

Nimmt man die 100 cbm Ablauge beim Ritter-Kellner-Verfahren mit 6 pCt., die 80 cbm Ablauge beim Mitscherlich-Verfahren mit 7½ pCt. Holzbestandteilen an, so enthält die Ablauge in beiden Fällen je 6000 kg absolut trockene Holzbestandteile. Die 8000 — 6000 = 2000 kg Holzbestandteile finden sich in den dünneren Abwaschungen und dem übrigen Fabrikations-Abwasser wieder.

Es ist nun, um periodische starke Verunreinigungen des Ab- und Flusswassers zu vermeiden, notwendig, diese 100 bezw. 80 cbm starker Ablauge in eisernen Reservoiren von etwa diesem Inhalt zu sammeln und mittelst Tauchrohres, durch Schwimmer immer gleich tief unter der Oberfläche gehalten, dies entfallende starke Ablaugenquantum, auf die Zeit von 24 Stunden gleichmässig verteilt, dem Gesamt-Fabrikations-Abwasser zuzuteilen.*

Rechnet man für Schwefel und Kalk noch 1800 kg zu den in den Ablaugen verbleibenden Holzbestandteilen, so verteilen sich 8000 + 1800 = 9800 kg auf 450 · 10000 = 4500000 l Fabrikationsabwasser, d. h. 1 l enthält 2,180 g = 2180 mg von der Zellstofffabrikation stammende Fremdstoffe.

Die 77,5 cbm Laugen nach Beendigung des Kochprozesses beim Mitscherlich-Verfahren enthalten laut chemischer Analysen im Liter etwa:

2,5 g, in 77,5 cbm 193,75 kg, in 1 l von 4500 cbm Abwasser 43 mg SO_3 frei,
6,0 „ „ 77,5 „ 465,— „ „ 1 „ „ 4500 „ „ 104 „ SO_3 in Verbindung,
4,0 „ „ 77,5 „ 310,— „ „ 1 „ „ 4500 „ „ 69 „ SO_3 „ „
7,5 „ „ 77,5 „ 581,25 „ „ 1 „ „ 4500 „ „ 129 „ CaO „ „

Diese Ablaugen werden in den Fluss abgelassen.

Bedenken erregend sind besonders die SO_3 und die SO_2-Verbindungen; jedoch hat man beobachtet, dass dieselben sich sehr bald nach Einlassen in den Fluss zu unschädlichen höher oxydierten Verbindungen umsetzen. Die gebundene Schwefelsäure ist meist als Gips vertreten, die Hauptmenge des Kalkes bildet aber die Doppelverbindung des lignosulfosauren Kalkes.

Die Hauptmenge der berechneten 2180 mg Bestandteile im Fabrikationswasser sind organische Stoffe, Eiweissstoffe, Zucker, Gummi und andere, deren Zusammensetzung man zum Teil noch nicht feststellen konnte.

Wichtig erscheint noch die Frage wegen der Temperatur der Gesamtabwässer. Diese Temperatur wird naturgemäss durch die aus den Reservoiren zutretenden heissen Ablaugen erhöht.

Nehmen wir die Temperatur der 100 bezw. 80 cbm Starkablaugen zu 100° C,

* Hat man kleinere Kocher à 5000 kg Stoff und ist auf gleichmässiges Fertigwerden in gleichen Zeitintervallen zu rechnen, so könnten halb so grosse Reservoire angenommen werden. Besser ist es aber, ein grosses Reservoir vorzusehen.

Digitized by Google

die der übrigen Wasser zu 25° C an, so erhalten wir als Mitteltemperaturen:

$$\begin{aligned} 4400 \cdot 25 &= 110000 \\ 100 \cdot 100 &= 10000 \\ \hline & 120000 \\ & \hline & 4500 \end{aligned} = 26^2/_3{}^\circ$$

$$\begin{aligned} 4420 \cdot 25 &= 110500 \\ 80 \cdot 100 &= 8000 \\ \hline & 118500 \\ & \hline & 4500 \end{aligned} = 26^1/_3{}^\circ.$$

Die Erhöhung der Abwässertemperatur durch die heissen Ablaugen ist also nur unbedeutend.

Die auf vorgeschriebene Art gewonnenen Abwässer sind nach der Oberrheinischen Fischereiübereinkunft vom 18. Mai 1887 (man vergl. II D, S. 121 dieses Werkes) zur Einleitung in ein Fischwasser durchaus zulässig.

In Württemberg und Baden sind übrigens die Bestimmungen dieser Fischereiübereinkunft zum Gesetz erhoben, wie folgender Wortlaut beweist.

In § 22 der Landes-Fischerei-Ordnung vom 3. Februar 1888* für Baden sind folgende Bestimmungen aufgenommen:

Wenn die Genehmigung bezw. Untersagung der Einleitung von fremden Stoffen in ein Fischwasser in Frage steht (Art 23 des Wassergesetzes, Art. 4 des Gesetzes vom 3. März 1870), so sind bei der Beurteilung der Frage, ob und in welcher Mischung die betreffenden Stoffe als für den Fischbestand schädlich zu erachten und welche Massregeln zur tunlichen Verhütung des Schadens anzuwenden sind, die nachstehenden Grundsätze zu beachten.

I. Die Einleitung von schädlichen Abgängen irgend welcher Zusammensetzung darf erst dann gestattet werden, wenn nachgewiesen ist, dass deren Beseitigung auf anderem Wege oder dass eine Aufarbeitung derselben nicht ohne unverhältnismässigen Aufwand als durchführbar sich erweist. Im Fall der Gestattung der Einleitung ist dieselbe jedenfalls von folgenden Voraussetzungen abhängig zu machen:

a) Die Abgänge müssen die im gegebenen Falle mögliche chemische oder mechanische Reinigung und eine Verdünnung mit den etwa vorhandenen reineren Abwässern erfahren.

b) Die Einleitung der Abgänge hat in allen Fällen, in denen von einer nur periodisch erfolgenden Einleitung Gefahren für den Fischbestand zu befürchten sind, in allmählicher, auf den ganzen Tag gleichmässig verteilter Weise zu erfolgen.

c) Die Ableitung soll, wo immer die Beschaffenheit der Wasserläufe es gestattet, in Röhren oder Kanälen erfolgen, welche bis in den Strom des Wasserlaufes reichen und unter dem Niederwasser ausmünden, jedenfalls aber derart zu legen sind, dass eine Verunreinigung der Ufer ausgeschlossen bleibt.

II. Stoffe der nachstehend verzeichneten Beschaffenheit dürfen unter keinen Umständen in Fischwasser eingeleitet werden:

1. Flüssigkeiten, in welchen mehr als 10 pCt. suspendierte und gelöste Substanzen enthalten sind;
2. Flüssigkeiten, in welchen die nachverzeichneten Substanzen in einem stärkeren Verhältnis als in demjenigen von 1 : 1000 (beim Rhein von 1 : 200) enthalten sind, nämlich: Säuren, Salze, schwere Metalle, alkalische Substanzen, Arsen, Schwefelwasserstoff, Schwefelmetalle, Schwefligsäure und Salze, welche Schwefligsäure bei ihrer Zersetzung liefern;
3. Abwässer aus Gewerben und Fabriken, welche feste fäulnisfähige Substanzen enthalten, wenn dieselben nicht durch Sand- oder Bodenfiltration gereinigt worden sind;
4. Chlor- oder Chlorkalk haltige Wässer und Abgänge der Gasanstalten, Teerdestillationen, ferner Rohpetroleum und Produkte der Petroleumdestillation;
5. Dampf und Flüssigkeiten, deren Temperatur 40° R (50° C) übersteigt.

Auch diese gesetzlichen Bestimmungen werden von den oben beschriebenen verdünnten Abwässern vollständig erfüllt.

Von Chlor- und Chlorkalk-Abgängen in Sulfitstofffabrik-Abwässern wird später die Rede sein.

Die Gesetzesbestimmungen über die Einleitung der Ablaugen sind zweckentsprechend und ohne Schwierigkeiten durchführbar.

Ebenso wichtig wie die Fragen nach Abkühlung und Verdünnung, welche die Abwässer der Fabriken haben sollen, ehe sie in fliessende Gewässer abgelassen werden, ist die Frage, um wie viel sie

* Ferner Gesetz vom 25. August 1876 mit Nachtrag vom 12. Mai 1882.

Digitized by Google

durch das vorbeifliessende Flusswasser nochmals verdünnt werden sollten. In der jüngsten Literatur* wird verlangt, dass eine Sulfitzellulosefabrik mit 5000 kg Tagesproduktion nur an einem Flusse gebaut werden solle, der mindestens 20 cbm/sek. Wasser führt.

In 24 Stdn. würden in diesem Falle $20 \cdot 60 \cdot 60 \cdot 24 = 1728000$ cbm zur nochmaligen Verdünnung des verdünnten Abwasserquantums zur Verfügung stehen. Auf 5000 kg Stoff kommen nach obigem 2250 cbm Abwasser. Es würde demnach eine nochmalige $\frac{1728000}{2250}$ = nahezu 800fache Verdünnung bei gleichmässigem Einlassen (24 Stunden lang) erreicht werden. Das Flusswasser erlitte dann nur eine Verunreinigung durch Fremdstoffe der Zellulosefabrik von $\frac{2180}{800} = 2{,}725$ mg, und es befände sich nur $\frac{43}{800} = 0{,}054$ mg SO_3 darin.

Eine so starke Verdünnung scheint dem Verfasser viel zu weitgehend, wenn eine Vereinigung der übrigen Waschwässer mit den Starklaugen durchgeführt ist, das übersteigt bei weitem die Ansprüche, die nach den angestellten Versuchen die empfindliche Forelle stellen dürfte. Nach Weigelt** hatte Wasser mit 0,5 mg SO_3 im Liter auf die Forelle den Einfluss, dass sie erst nach 3 Minuten die Seitenlage einnahm; nach Hampel** nahmen kleine Forellen im Wasser mit 1 mg SO_3 im Liter erst nach 4½ Stunden die Seitenlage an, erholten sich aber wieder in reinem Flusswasser. Grosse Forellen waren nach dieser Zeit allerdings tot. Es wird übrigens von den Gelehrten, die sich mit derlei Experimenten beschäftigen, hervorgehoben, dass die Forelle ein so empfindlicher Fisch ist, dass sie auch in reinem stehenden Wasser und sonst, wenn sie in andere Verhältnisse, als sie gewöhnt ist, kommt, sterben könne.

Jedenfalls ist das Verhalten der Fische zu den Abwässern der Zellstoffindustrie noch viel zu wenig studiert, um eine bestimmte Verdünnung der verdünnten Ablaugen dieser Industrie vorschreiben zu können.

An dieser Stelle mögen einige in unserer Literatur mehrfach besprochene Ablaugen-Abstumpfungs-Verfahren erwähnt werden. Dr. Ferd. Fischer sagt in seinem bereits erwähnten Werke „Das Wasser“:

> „Die beim Sulfitverfahren erhaltenen Abwässer fällt Dr. A. Frank mit Kalkmilch, um Calciummonosulfit zu gewinnen, und saugt durch die geklärte Lauge Schornsteingase, um noch gelöstes Sulfit zu Sulfat zu oxydieren und überschüssigen Kalk als Karbonat zu fällen. — Das Verfahren wird gelobt. – “

und weiter:

> „H. Wichelhaus empfiehlt, die Kocherlaugen oder die vereinigten Kocher- und Waschlaugen mit Aetzkalk zu behandeln, so dass sie fast neutral werden. Der letzte Rest von Säure ist durch langsame Behandlung mit Kalkstein zu entfernen, während die Luft Zutritt hat. Dazu sind Sammelteiche anzulegen, welche das 14fache der täglich entstehenden Kocherlaugenmengen fassen und aus denen nur am oberen Rande Wasser abgelassen werden darf. Das Ablassen darf erfolgen, wenn völlige Neutralität und Ruhe der Flüssigkeit eingetreten ist, jedoch nur in Wasserläufe, welche mindestens eine 500fache Verdünnung der jedesmaligen Abflüsse bewirken “

Nehmen wir 10000 kg Tagesproduktion und 80 cbm mit Fremdteilen stark beschwerte Ablaugen an, die behandelt werden müssen, so verlangt die Vorschrift von Wichelhaus Sammelteiche (also mehrere) von $80 \times 14 = 1120$ cbm Inhalt, von denen je einer in 24 Stunden entleert werden müsste. Der Wasserlauf soll eine 500fache Verdünnung ergeben. Es brauchte der Fluss also nur $1120 \cdot 500 = 560000$ cbm in 24 Stunden, $\frac{560000}{60 \cdot 60 \cdot 24} = 6{,}5$ cbm in der Sekunde zu führen. Wichelhaus braucht demnach nur etwa 1/5 von dem Verdünnungswasser, welches der Praktiker in Nr. 43 des Wochenblattes (übertriebenerweise) annimmt.

Fischer fügt übrigens noch hinzu, dass bei einer Prüfung des Wichelhaus'schen

* Wchbl. für Papierf. 1905 Nr. 43, S. 3266.

** Nach Dr. Ferd. Fischer. Das Wasser. Berlin. Jul. Springer. 1902. S. 46 und 48.

Digitized by Google

Verfahrens durch H. Spindler der Erfolg gering war und dass noch kein Verfahren zur Unschädlichmachung und Verwertung der lästigen Sulfitabwässer bekannt sei.

Dr. Gottstein sagte auf der Versammlung des Vereins Deutscher Zellstofffabrikanten. 16. Juni 1905:

„Prof Weigelt hat angeführt, dass es in vielen Fällen nationalökonomisch richtig wäre, bei wesentlicher Verdünnung im Flusslauf die Industrie nicht zu zwingen, schwache Säuren abzustumpfen; denn erstens sei es ein Verlust am Nationalvermögen, zweitens würde das Wasser vielfach durch Einleiten eines schwachsauren Abwassers enthärtet werden."

Dass genügend verdünntes Abwasser dem Leben der Fische nicht schade, sondern im Gegenteil die Abwässer der Sulfitzellstoffindustrien infolge deren Gehaltes an Zucker, Kohlenhydraten und Eiweissstoffen die Fische nähren und den Fischbestand zu erhöhen scheine, dafür führen Gottstein-Feldmühle und Hoesch-Pirna den Beweis durch Beobachtung und Feststellung grösserer Fischfangerträgnisse in dem Wasser unmittelbar unterhalb ihrer Zellstofffabriken.

Nach Vorschlägen des Prof. Dr. Lehmann-Würzburg* wurden die 103,5 cbm Kochlaugen der einen Aschaffenburger Sulfitzellstofffabrik ohne vorherige Neutralisation einfach in den Abflusskanal der städtischen Sielwässer geführt, durch letztere mit mindestens dem 5 fachen Sielwasser verdünnt und in den Main geführt. Die 6400 cbm Waschwässer der Fabrik werden von Fasern möglichst befreit und gelangen in die Aschaff, einen Nebenfluss des Maines, und von diesem kurz darauf in den Main. Da der Main 50 cbm/sek. Wasser führt und schon oberhalb Aschaffenburgs 200 mg/l Rückstände aufweist, so berechnet Lehmann nur eine Vermehrung der Rückstände um 2—4 mg im Liter.

Andere Verfahren der Unschädlichmachung der Sulfitablauge und deren versuchte Verwertung erfahren wir aus einer Arbeit des Dr. Aug. Harpf in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1898, Heft 38 und 40. Es handelt sich um ein Referat über Vorträge, welche auf dem III. internationalen Kongress für angewandte Chemie in Wien im August 1898 gehalten wurden.

Dr. Seidel-Wien beschreibt die Sulfitablauge als eine honiggelbe bis dunkelbraune Flüssigkeit; sie ist um so dunkler, je höher Druck und Temperatur im Kocher während der Kochung waren. Der Trockenrückstand ist darnach verschieden, 10 bis 12 pCt. der Ablauge. Die Asche beträgt 9 bis 11 pCt., das Calciumoxyd durchschnittlich 6 pCt. des Trockenrückstandes. Da schon wiederholt vorgeschlagen wurde, die Lauge (wegen des Kaligehaltes der Holzasche) als Kalidüngemittel zu verwerten, bestimmte der Vortragende den Kaligehalt und fand nur sehr geringe Mengen: in 52 l Lauge 1 g Kaliumoxyd neben etwa 6 kg anderer Substanzen. Ferner wurde insbesondere von Lindsey und Tollens Dextrose nachgewiesen, aber so wenig, dass keine Aussicht besteht, Alkohol daraus zu machen. Lindsey fand ausserdem Mannose, Pentose, Holzgummi, dann Furfurol.

Ferner wurde schon von älteren Chemikern Vanillin nachgewiesen, dessen Entstehung aus dem Koniferin des Holzes ja leicht erklärlich ist. Es ist aber in so geringen Mengen vorhanden, dass an eine Verwertung der Lauge nicht zu denken ist, umsoweniger, als der Preis des Vanillins (früher 600 M., jetzt 120 M.) sehr gesunken ist.

Schwefelsäure ist in der Lauge als Calciumsulfat enthalten und bildet sich durch Oxydation. Ferner findet sich darin schweflige Säure, aber lange nicht so viel, wie man allgemein annehme; manchmal finden sich nur minimale Mengen von schwefliger Säure, während doch verhältnismässig grosse Mengen von Schwefel beim Kochprozess in der Lauge bleiben. Daraus folgert der Vortragende, dass es sich nicht rentiert, die schweflige Säure, welche in der Ablauge noch vorhanden ist, regenerieren zu wollen. Nach Seidel übersteigt die Menge des Schwefels, welcher als schweflige Säure in der Ablauge enthalten ist, nicht den 10. bis 20. Teil des Gesamtschwefels. Die Hauptmenge des Schwefels ist vielmehr organisch gebunden und findet sich in der Trockensubstanz als ligninsulfosaurer Kalk.

Nach den neueren Ansichten von Cross und Bevan u. a. besteht nämlich das Holz aus einer chemischen Verbindung von Zellulose mit Lignin, während die ältere Anschauung von inkrustierenden Substanzen sprach, welche das Holz durchsetzen. Durch die Fabrikation werde nun obige chemische Verbindung in unlösliche Zel-

* C. Hofmann. Handbuch der Papierfabrikation. II. Aufl. S. 1624/25.

Digitized by Google

lulose und ein lösliches Ligninderivat gespalten, welches Ligninderivat durch Verbindung der schwefligen Säure mit dem Lignin entstünde. Die schweflige Säure lagert sich nun entweder an eine Carbonylgruppe an, wogegen jedoch die schwere Abspaltbarkeit derselben spreche, oder sie lagert sich in doppelten Bindungen an und bildet Sulfosäuren. Diese Ansicht, nach welcher sich ligninsulfosaurer Kalk bildet, wurde in schwedischen Zeitschriften, sowie von Dr. Streeb (und Tollens) vertreten, und der Vortragende schliesst sich derselben an. Das Molekulargewicht dieses ligninsulfosauren Kalkes dürfte etwa 1000 betragen. In demselben seien vorhanden: eine Carbonylgruppe und eine Methoxylgruppe; erstere würde mit Phenylhydrazin, letztere durch Jodsilber nach ler Methode von Zeisel nachgewiesen.

Der ligninsulfosaure Kalk (jedenfalls das Hauptprodukt des Kochprozesses in der Ablauge) kann gewonnen werden:

1. unrein durch blosses Eindampfen,
2. durch Fällen mit Alkohol,
3. durch Aussalzen mit Chlornatrium (auch Chlorkalium oder Chlormagnesium).

Der ligninsulfosaure Kalk wurde näher untersucht. Zuerst wurde versucht, den Schwefel abzuspalten; dies gelang nur durch Schmelzen mit Aetzkali, wobei die ganze Menge des Schwefels als schweflige Säure abgetrennt, die organische Substanz aber total zersetzt wurde.

Durch Erhitzen mit Alkohol unter Druck im Einschmelzrohre lassen sich 2 pCt. des Schwefels als SO_2 abspalten, der übrige Schwefel bleibt gebunden. Salpetersäure oxydiert den ligninsulfosauren Kalk vollständig zu Kohlensäure, Oxalsäure und Wasser, den Schwefel zu Schwefelsäure. Auch mit Salzsäure vermag man den Schwefel nicht abzuspalten. Mit Zink und Salzsäure erhält man $^1/_2$ pCt. des Schwefels, und zwar in Form eines unangenehm riechenden Gases von wahrscheinlich mercaptanähnlicher Zusammensetzung. Nach dem heutigen Stande unserer Kenntnis muss man folglich annehmen, dass der Schwefel in der Verbindung in Form von Sulfogruppen gebunden sei.

Salpetersäure greift wie alle anderen Oxydationsmittel auch die Sulfitlauge rasch an, und die Einwirkung ist besonders anfangs energisch. Die vollständige Oxydation, z. B. mit Chlorkalk, sei jedoch schwierig, und man könne die Lauge damit nicht unschädlich machen.

Zur Frage, ob Gerbstoff in der Lauge enthalten sei, bemerkt der Vortragende, dass er nicht glaube, dass ein wirklicher Gerbstoff darin vorhanden sei. Die Versuche, Sulfitlauge zu Gerbereizwecken zu verwenden, sind nicht als aussichtsvoll zu bezeichnen. Nach Meinung des Vortragenden wird die Haut in der Lauge nicht gegerbt, sondernnur angefüllt; man erhält damit kein Leder, sondern eine Haut, deren Poren gefüllt sind. Die Frage, was der gewöhnliche Gerbeprozess ist, ob ein chemischer oder mechanischer Prozess, sei zwar heute überhaupt noch nicht entschieden, aber so viel könne man heute schon sagen, in der Form der Lohgerberei könne diese Lauge nicht verwertet werden.

Die Vorschläge zur Verwertung der Ablauge teilt Redner ein in:

1. Das Bestreben, die Lauge unschädlich zu machen, ohne eine Verwertung der Produkte, die darin enthalten sind, zu versuchen.

2. Versuche, den Schwefel ganz oder teilweise wiederzugewinnen.

3. Bemühungen, die organischen Bestandteile der Ablauge zu verwerten.

1. Das einfachste Verfahren, die Lauge unschädlich zu machen, sei das Versickernlassen derselben; dies können jedoch nur wenige tun. Andere Fabriken müssen dieselbe eindampfen, wozu patentierte Verfahren vorgeschlagen wurden, da das Eindampfen nicht so einfach sei. Man nimmt in der Regel Vakuumkocher dazu und erhält als Produkt einen dicken Sirup von 35° Bé., welcher schliesslich, mit Sägespänen vermischt, verteuert wird. Bezüglich des Heizwertes, welchen die Trockensubstanz besitzen soll, wurden (so besonders von Dorenfeldt) verschiedene günstige Berechnungen aufgestellt; dieselben erweisen sich jedoch bei näherer Prüfung als nicht stichhaltig 1 cbm Lauge gibt 100 kg Trockenrückstand. Zum Verdampfen von 900 kg Lauge braucht man nun (bei 9facher Verdampfung) 100 kg Kohle und erhält 100 kg Trockenrückstand, welcher keinesfalls so viel Heizwert besitzt wie 100 kg Kohle. Hieraus ergibt sich, dass das Verfahren nur mit Verlust Anwendung finden kann.

2. Eine Reihe von Verfahren und Vorschlägen bezweckt die Schwefelwiedergewinnung. Mitscherlich, Frank, Beutner-Drewsen, Dürr Kumpfmiller und Schultgen u. a. haben sich damit beschäftigt. Aber alle diese Verfahren gehen von der falschen Voraussetzung aus, dass die Ablauge erhebliche Mengen leicht abzuscheidender schwefliger Säure enthalte. Der Schwefel ist jedoch grösstenteils organisch gebunden und so schwer abzuspalten, dass an eine einfache und leichte Regeneration desselben nicht zu denken ist. Im besten Falle sind die betreffenden Vorschläge als Entsäuerungsverfahren, nicht aber als Schwefelwiedergewinnungsverfahren zu bezeichnen. Mit Kalkmilch lassen sich bei gewöhnlichem Atmo-

Digitized by Google

sphärendruck nur geringe Mengen (die freie SO_3) Schwefeldioxyd gewinnen.

8. Dr. Frank schlug vor, die Trockensubstanz der Lauge nach der Neutralisierung als Viehkraftfutter zu verwenden, und behauptete, dass dieselbe von den Tieren gerne gefressen werde; er bezeichnete die Ablauge gewissermassen als „Holzbouillon". Eine derartige Verwendung sei schon deshalb höchst unwahrscheinlich, da das betreffende Futter, der Trockenrückstand, an 8 pCt. organisch gebundenen Schwefel enthalte. — Dr. Goldschmidt behandelte die Lauge mit Benzoylchlorid, wobei sich eine Benzoylverbindung des ligninsulfosauren Kalkes bildet, welche ziemlich weiss ist und mit welcher Vögel gefüttert wurden Die Verwendung derselben als Viehfutter wurde ebenfalls vorgeschlagen, komme aber, abgesehen von anderen Einwürfen, viel zu teuer, indem man auf 100 kg Ablauge 1 kg Benzoylchlorid benötige.

Nach anderen Vorschlägen wollte man die Lauge trocken destillieren. Die dabei erhaltenen Produkte müssen jedoch als wertlos bezeichnet werden. Sowohl der Teer als auch die wässerigen Produkte seien unverwendbar, und ebensowenig sei mit den Gasen etwas anzufangen. Dieselben enthalten ausserdem organische Schwefelverbindungen, welche einen furchtbar starken, unangenehmen Geruch entwickeln (jedenfalls Mercaptane).

Dr. Nettl wollte aus der Trockensubstanz durch Schmelzen mit Aetzkali Oxalsäure gewinnen. Dass Oxalsäure entstehe, wird als richtig bezeichnet, aber unser bis jetzt verwendetes Rohmaterial (Sägespäne sei viel billiger und ausgiebiger.

Mitscherlich hat verschiedene Patente auf eine Verwertung der Ablaugenstoffe als Gerbematerial genommen. Das damit erzielte Leder sei jedoch nicht zu gebrauchen.

Andere neue Patente Mitscherlichs beziehen sich auf die Darstellung eines Klebestoffes aus der Flüssigkeit zwecks Verwendung desselben zur Papierleimung. Dieser Klebestoff sei jedoch sehr dunkel gefärbt und werde daher von den Papierfabrikanten nicht gerne genommen; für feine Papiere sei er zu dunkel und für ordinäres Papier wegen des Verbrauches an leimgebenden Stoffen wieder zu teuer.

Ekman stellt aus der Flüssigkeit durch Aussalzen einen festen Körper dar, welchen er „Dextron" nennt. Der Name „Dextron" deutet darauf hin, wozu Ekman das Produkt verwenden will: als Dextrin-Ersatz. Seidel untersuchte dasselbe und erkannte es als verunreinigten ligninsulfosauren Kalk.

Zum Aussalzen verwendet Ekman Magnesiumsulfat; sein Dextron soll zu Appreturzwecken in der Zeugdruckerei und Zeugfärberei Verwendung finden, und zwar insbesondere für Stoffe, welche einen überseeischen Transport erfahren sollen. Praktiker haben dasselbe aber als unbrauchbar bezeichnet, und zwar insbesondere aus dem Grunde, weil die Farben durch das Dextron vollkommen verändert werden Dasselbe reduziert nämlich die Farbstoffe, so insbesondere Methylenblau, Indulin, Safranin u. a. Da die Praktiker eine Verdickung der Appretur wünschen, welche die Gewebe wohl beschwert, aber die Farben darauf nicht zerstört, so hat das Dextron selbstverständlich wenig oder keine Aussicht auf praktische Verwendung.

Auch ein Indigodruckverfahren mittels Ablauge wurde versucht. Dasselbe gab ganz gute Töne und dunkle Drucke, hat jedoch ebenfalls keine Aussicht auf praktische Verwendung, da in den meisten Zeugdruckereien heute eine grosse Antipathie gegen Indigodruckverfahren herrsche, indem die modernen Kattunwaren teure Druckverfahren nicht vertragen.

Seidel hat ausserdem ein Verfahren ausgearbeitet, die Ablauge zum Beizen von Schafwolle zu verwenden. Wie bereits bemerkt, enthält dieselbe vorzugsweise ligninsulfosauren Kalk, d. h. ein Salz einer organischen Säure welche starke Reduktionswirkungen zeigt. Diese Säure ist im stande, die bisher gebräuchlichen Beizmittel, Milchsäure und Weinsteinsäure zu ersetzen, indem hier dieselben Verhältnisse obwalten, wie z. B. bei Anwendung der Weinsäure. Unsere gebräuchlichen Beizmittel sind in erster Linie organisch-saure Salze und ausserdem Reduktionsmittel. Unsere Ablauge, konzentrierte Lauge, der Trockenrückstand, die Alkoholfällung, die Aussalzprodukte und endlich der ligninsulfosaure Kalk beizen sämtlich, der letztere als Hauptbestandteil der genannten Produkte erfüllt eben die oben genannten Bedingungen, er ist ein organisch-saures Salz und zugleich ein kräftiges Reduktionsmittel.

Es zeigte sich, dass verschiedene Laugen verschieden beizen, eine Erscheinung, deren Ursache bisher noch nicht erforscht werden konnte. Am besten eigne sich daher nicht die ursprüngliche Ablauge, sondern ein Produkt, welches daraus nach einem bestimmten (vom Vortragenden nicht näher beschriebenen) Reinigungsverfahren hergestellt werde und unter dem Namen „Lignorosin" jetzt bereits in den Handel kommt. Das betreffende Verfahren sei in einigen Staaten bereits patentiert.

Die Färbungen auf Wolle, welche mit Lignorosin gebeizt wurde, haben sich den übrigen Färbungen als gleichwertig erwiesen. Die erwähnten Grundbedingungen sind ja dieselben.

Digitized by Google

Ferner sei auch die Ausnutzung des Chromkalis eine viel bessere als bei Verwendung von Weinsteinsäure. Milchsäure habe zwar auch sehr geringe Verluste, sie wirke aber zu rasch und lebhaft als Reduktionsmittel, während die Lauge sehr langsam reduziert, wodurch die Färbungen der Wolle sehr gleichmässig werden.

Vor Weinsteinsäure und vor der Milchsäure hat die Lauge ausser der grossen Billigkeit noch den Vorteil, dass die Farbnüancen bei gleicher Farbstoffmenge intensiver und lebhafter werden. Das Lebhafterwerden erklärt sich durch den Kalkgehalt des Präparates, indem eine Lackbildung eintritt, bei welcher bekanntlich der Kalk eine wesentliche Rolle spielt.

Die Praxis teilt ferner mit, dass die Echtheit der mit Lignorosin erzeugten Färbungen eine sehr grosse sei, weil die Reduktion sehr langsam stattfindet. Auch die Walkechtheit sei sehr gross, Hutstumpen haben eine dreistündige saure Walke sehr gut ausgehalten.

Trotz der negativen Erfolge sei es notwendig, die chemischen Eigenschaften unserer Lauge genau zu studieren, um auf Grund dieses Studiums dann neue Verwertungsmethoden ausfindig machen zu können. Heute wäre es allerdings schon als ein Erfolg zu bezeichnen, wenn es gelänge, die Lauge ohne Kosten verschwinden zu machen, der technische Chemiker aber müsse sich bestreben, möglichst alle Abfallprodukte wieder zu verwerten, und so hofft denn der Vortragende, dass auch für die Sulfitablauge endlich eine praktische Verwertung gefunden werden wird.

Herr Direktor Müllner (Eszterháza, Ungarn) besprach die Ablaugen beider Kochverfahren, sowohl des Natron- als auch des Sulfitverfahrens.

Eine vollständige Unschädlichmachung der Laugen ist nach Ansicht des Vortragenden nur durch Vernichtung derselben und zwar durch Eindampfen und Verbrennen zu erzielen. Das Eindampfen und Verbrennen kostet jedoch sehr viel Geld, und man könne berechnen, dass dadurch die Erzeugungskosten der Zellulose in einer Sulfitstofffabrik um mindestens 10 pCt. erhöht werden.

Müllner will die Eindampfungsarbeit zur Gewinnung eines Nebenproduktes ausnutzen, welch letzteres im stande wäre, die Kosten des Eindampfens u. s. w. zu decken.

Die Ablaugen der Natron- und Sulfatzellstoffindustrie enthalten Aetznatron, kohlensaures Natron, schwefelsaures Natron, Schwefelnatrium und endlich organisch-saure Natronverbindungen unbekannter Zusammensetzung. Beim Eindampfen und nachfolgenden Kalzinieren werden schliesslich kohlensaures Natron und Schwefelnatrium entstehen, da das schwefelsaure Natron durch den Kohlenstoff der organischen Bestandteile in Schwefelnatrium umgewandelt wird:

$$Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO.$$

Setzt man nun der Ablauge in irgend einem Stadium des Abdampfungsprozesses Bauxit, d. i. natürlich vorkommendes, durch Eisenoxyd, Kieselsäure u. dgl. verunreinigtes Tonerdehydrat, ferner eine dem Schwefelgehalt der Lauge entsprechende Menge Kalk (CaO oder $CaCO_3$) zu, so werden sich beim endlichen Kalzinieren folgende Reaktionen ergeben:

$$3\,Na_2CO_3 + Al_2(OH)_6 = Al_2(ONa)_6 + 3\,CO_2 + 3\,H_2O$$

$$3\,Na_2S + 3\,CaO + Al_2(OH)_6 = Al_2(ONa)_6 + 3\,CaS + 3\,H_2O.$$

Bei beiden Prozessen bildet sich wasserlösliches Natriumaluminat und beim letzteren ausserdem unlösliches Schwefelcalcium. Wird nun die Schmelze ausgelaugt, so erhält man eine reine Lösung von Tonerdenatron, während Schwefelcalcium (und mit diesem aus dem Eisenoxyd des Bauxits entstandenes Schwefeleisen) ungelöst zurückbleibt.

In die Lösung des Natriumaluminates (Tonerdenatron) wird nun Kohlensäure eingeleitet; dabei bildet sich kohlensaures Natron, während (reines eisenfreies) Tonerdehydrat ausgefällt wird:

$$Al_2(ONa)_6 + 3\,H_2O + 3\,CO_2 = Al_2(OH)_6 + 3\,Na_2CO_3.$$

Das Aluminiumhydroxyd fällt nach Müllner hierbei krystallinisch aus und kann daher leicht von der Sodalösung getrennt werden. Durch Kaustizieren mit Aetzkalk wird die Sodalösung wieder in die ursprüngliche Kochflüssigkeit zurückverwandelt. Die zur Fällung der Tonerde nötige Kohlensäure wird einem Kalkofen, wie er in der Zuckerindustrie gebräuchlich ist, entnommen, welcher zugleich die zum Kaustizieren nötige Menge gebrannten Kalkes liefert.

In den Zellulosewaschapparaten, auf der Entwässerungsmaschine u. s. w. geht bekanntlich ein Teil der Natronsalze, etwa 8 bis 10 pCt., verloren, welcher Verlust durch entsprechenden Zusatz von Soda, Sulfat oder des billigeren Bisulfats ersetzt werden muss. Wenn man nun gleichzeitig mit diesen Natronsalzen den Bauxit und den Kalk in die Kalzinierpfanne gibt, so setzen sich Sulfat und Bisulfat, welche frisch zugegeben wurden, ebenfalls in oben beschriebener Weise um, so dass sie schliesslich Natriumaluminat ergeben.

Müllner kocht also auch bei Verwendung von Bisulfat als Natronersatz mit einer reinen Lösung von Aetznatron, und die Folge ist, dass die Ablaugen und die etwa fortfliessenden Ab-

Digitized by Google

wässer kein Schwefelnatrium (wie beim Sulfatverfahren) enthalten, daher als unschädlich, soweit sie nicht regeneriert werden, in die Flussläufe abgelassen werden können.

Bei Anwendung dieses Verfahrens auf die Sulfitzellstoffindustrie erscheint es notwendig, die Kochung statt mit Calciumbisulfit mit Natriumbisulfit vorzunehmen. Die Kochung mit letzterer Lauge ist nach Müllners Ansicht einfacher und leichter durchzuführen als die übliche mit Calciumbisulfit Die Ablaugen der Sulfitstoffkochung enthalten organische Calciumsulfonverbindungen bezw, Natriumsulfonverbindungen von einer Zusammensetzung, welche bis jetzt wenig erforscht ist. Beim Eindampfen und Kalzinieren müssen diese Verbindungen (bei Anwendung von Natriumbisulfitlaugen nach Müllner) jedoch sämtlich Schwefelnatrium bilden, indem die vorhandenen Sulfogruppen durch den Kohlenstoff der Ablauge ganz so wie oben das schwefelsaure Natron reduziert werden.

Setzt man nun vor dem Kalzinieren Bauxit und Kalk zu, so bildet sich beim Kalzinieren wie oben Natriumaluminat:

$$3\,Na_2S + 3\,CaO + Al_2(OH)_6 = Al_2(ONa)_6 + 3\,CaS + 3\,H_2O$$

Das Aluminat wird durch Auslaugen vom Rückstande (Ca S) getrennt und in seine Lösung Schwefeldioxyd eingeleitet:

$$Al_2(ONa)_6 + 3\,SO_2 + 3\,H_2O = Al_2(OH)_6 + 3\,Na_2SO_3.$$

Man leitet nur bis zur Neutralisation ein, es fällt dabei reines Tonerdehydrat, während sich eine Lösung von neutralem schwefligsaurem Natron bildet, welche durch weiteres Einleiten von Schwefeldioxyd leicht in Natriumbisulfit umgewandelt wird.

Es wird also hier ebenso wie beim Natronverfahren die ursprüngliche Kochflüssigkeit wiedergewonnen. Der Verlust an Alkali (etwa 8 bis 10 pCt. des zum Kochen verwendeten ausmachend), welcher insbesondere durch die Abwässer der Maschinen veranlasst wird, wird auch hier durch Sulfat oder Bisulfat immer wieder gedeckt.

Das Tonerdehydrat fällt bei diesen Prozessen nahezu chemisch rein und namentlich frei von Eisen aus. Durch Auflösen in Schwefelsäure von 50° Bé. wird daraus schwefelsaure Tonerde erzeugt, welche in der Papierfabrikation ja zum Leimen Verwendung findet. Da die hier dargestellte reine Tonerde auch zur Gewinnung von Aluminium sehr geeignet ist, dürfte es nicht schwer fallen, das Produkt direkt an Aluminiumwerke abzusetzen. Etwa nicht verwertbares Tonerdehydrat aber könnte ja statt Bauxit wieder in den Prozess zurückgeführt werden.

Der gesamte Schwefel in den verschiedenen Ablaugen sammelt sich bei diesem Verfahren als Schwefelcalcium an und kann wie beim Leblanc-Sodaprozess nach den bekannten Verfahren als solcher regeneriert werden.

Ueber die Verwertung der Sulfitstoffablauge macht Dr. Aug. Harpf folgende Ergänzungen und Vervollständigungen: Das Eindampfen der Ablauge findet nicht bloss in Vakuumapparaten statt, sondern man benutzt dazu auch lange Flammöfen, welche von der einen Schmalseite aus mit Kohlen geheizt werden, während die Lauge mittels Rinnen an den beiden Langseiten zugeleitet wird. Die Lauge wird im hinteren Teil des Ofens langsam eingedickt und endlich, fest geworden, mittels Rühreisen ganz zum Feuer vorgekrückt und dort verbrannt. Eine Verwertung der Heizwirkung der organischen Stoffe findet dabei allerdings gar nicht statt, während dieselbe beim Eindicken in Vakuumapparaten und Verbrennen mit Sägespänen unter dem Dampfkessel doch einigermassen statt hat. Ja man verbraucht hier noch eine gewisse Menge Kohlen dazu. Ueber die Grösse des Brennmaterialaufwandes konnte Redner nichts Bestimmtes in Erfahrung bringen.

Mit Versuchen, die Ablauge zu Gerbezwecken zu verwenden, hat sich Harpf ebenfalls schon beschäftigt. Es zeigte sich dabei, dass die Flüssigkeit nur gerbende Eigenschaften hat, wenn sie sauer ist, während sie, wenn sie alkalisch oder neutral reagiert, die Haut entweder gar nicht oder nur wenig verändert. Im ersteren Falle aber verändert sie eine hineingelegte Hautprobe allerdings in einer Weise, dass man glauben könnte, man habe Leder vor sich; aber die wesentlichste Eigenschaft des Leders, Geschmeidigkeit, Weichheit und Zähigkeit, fehlt; das Produkt ist brüchig und ist also nicht als Leder im wahren Sinne des Wortes anzusprechen. Es sei möglich, ja wahrscheinlich, dass hier, wie schon bemerkt, keine eigentliche Gerbung der Haut, sondern vielleicht eine Art Ausfüllung der Poren derselben durch ligninsulfosauren Kalk, einen Stoff, welcher bekanntlich durch Leim gefällt wird, vorliegt. Ferner sei es auch möglich, dass die schweflige Säure, deren Menge in der Lauge allerdings gering ist, oder die darin enthaltenen Sulfogruppen bei der Gerbung schädlich mitwirken.

Die verschiedenen Versuche, den Schwefel aus der Lauge wiederzugewinnen, haben auch nach Ansicht dieses Redners wenig Aussicht auf Erfolg. Wie derselbe schon vor Jahren nachgewiesen, ist nur ein kleiner Teil des Schwefels als Schwefeldioxyd (frei oder als

Digitized by Google

$CaSO_3$) in der Lauge vorhanden, der grössere Teil aber organisch gebunden und kann (was uns auch Dr. Frank gezeigt) als SO_2 auch nur teilweise durch Destillieren mit stärkeren Säuren aus der Lauge gewonnen werden. Ein geringerer Teil endlich ist wahrscheinlich in mercaptanartiger Bindung vorhanden.

Man wird sich aus allen diesen Gründen heute einzig und allein darauf beschränken, jene Mengen schwefliger Säure möglichst vollständig zu gewinnen, welche durch Abgasen oder Uebertreiben des fertigen Kochers aus diesem direkt erhalten werden und bei guter Einrichtung etwa 37 pCt. des Gesamtschwefelverbrauches der Fabrik ausmachen können. Auf die übrige Menge des Schwefels in der Ablauge muss man verzichten.

Ein anderes Verfahren der Verwertung von Ablauge wurde von Seidel gar nicht erwähnt. Es ist dies die Methode, die Ablauge einzudicken und dann zur Erzeugung von Presskohlen zu verwenden. Ueber die Benutzung derselben für Steinkohlenbriketts hat der Redner nur hier und da gelesen, Holzkohlenbriketts aber hat derselbe selbst in der Hand gehabt und von seinen Schülern untersuchen lassen. Vor längerer Zeit fand sich nämlich diesbezüglich eine Nachricht in der „Papier-Zeitung", auch sprach der Redakteur derselben, Ferenczy, vor kurzem neuerdings darüber in einer Versammlung, dass man in Oberungarn in einem Eisenhüttenwerke aus dem angesammelten Holzkohlenklein und Holzkohlenstaub durch Vermischen mit eingedickter Ablauge und Pressen in Brikettmaschinen ganz brauchbare Briketts erzielt habe, welche dann als Brennmaterial in dem dortigen Eisenhochofen Verwendung fanden. (Ferenczy hat 1905 in Heidelberg berichtet, dass man diese Versuche bald aufgegeben habe.)

Der Redner hat sich nun von dem betreffenden Werke Muster dieser Press-Holzkohlen senden lassen; dieselben sehen sehr gut aus, sind fest und halten gut zusammen, werden auch nicht feucht, wie man glauben sollte, nachdem die Trockensubstanz der Lauge doch ziemlich hygroskopisch ist. Für eisenhüttentechnische Zwecke sind sie jedoch nicht zu gebrauchen, da die Untersuchung nicht nur einen sehr hohen Aschengehalt, sondern auch, wie nicht anders zu erwarten, einen besonderen Reichtum an Schwefel ergab, welcher beim Schmelzen im Eisenhochofen selbstverständlich (teilweise wenigstens) ins Eisen gehen würde. Die Leitung des betreffenden Hüttenwerkes teilte denn auch auf eine diesbezügliche Anfrage mit, dass sie diese Briketts für den Hochofen nicht verwende, sondern als Hausbrandmaterial an die Arbeiterschaft abgebe.

Was ferner das Verfahren Müllner anbelangt, welches darauf ausgeht, die Ablaugen unter gleichzeitiger Gewinnung eines wertvollen Nebenproduktes, reinen eisenfreien Aluminiumhydroxydes, einzudampfen und zu verbrennen, also zu vernichten, so spricht sich der Redner, soweit dieses Verfahren in Natronzellstofffabriken zur Anwendung kommen soll, unbedingt für dasselbe aus, und zwar deshalb, weil diese Fabriken ja ohnedies zwecks Wiedergewinnung ihres Natrons gezwungen sind, ihre Ablaugen einzudampfen und zu verbrennen. Soweit man es jedoch in Sulfitstofffabriken anwenden wollte, glaubt derselbe, diesem Verfahren wenig Aussicht auf grosse Verbreitung prophezeien zu können, und zwar insbesondere aus dem Grunde, weil Müllners Verfahren an die Verwendung von Natronsulfitlauge statt der bisher gebräuchlichen billigeren Calciumsulfitlauge gebunden ist und weil eine Sulfitstofffabrik, welche nicht behördlich dazu gezwungen wird, wohl schwerlich freiwillig zum Eindampfen und Verbrennen der Ablaugen schreiten wird. Wenn auch die Natronsalze durch dieses Verfahren immer wieder gewonnen werden, so ist die Wiedergewinnung erstens mit nicht unerheblichen Kosten verknüpft und zweitens sind (nicht allzu geringe) Fabrikationsverluste (10 pCt.) dabei unvermeidlich, welche ebenso wie beim Natronkochverfahren durch neue Natronsalze ersetzt werden müssen, so dass man also mit Natriumsulfitlauge wahrscheinlich teurer arbeiten würde als mit der heute fast allgemein angewendeten Calciumsulfitlauge. Die ganze Frage ist übrigens Sache der Kalkulation.

Auch das Kochen an und für sich sei mit der Natriumsulfitlauge nicht wesentlich einfacher als mit der Calciumsulfitlauge; denn die Gefahr der sogenannten „Vergipsung" des Stoffes, an welche hierbei wohl in erster Linie gedacht werden wird, ist, seit wir tüchtige und geschulte Kochermeister in genügender Anzahl zur Verfügung haben, von keiner auch nur einigermassen zu fürchtenden Bedeutung mehr. Dass es mit der Natriumsulfitlauge möglich ist, tiefer herabzukochen, dabei leichter braun gefärbten, also leicht bleichbaren Stoff zu erzeugen als mit Calciumsulfitlaugen, bei welchen bekanntlich dann gerne eine Ausscheidung von Calciummonosulfit eintreten würde, was der Sulfitstofftechniker eben (fälschlicherweise) „Vergipsung" nennt, müsse zugegeben werden. Das Laugenregenerationsverfahren Müllner wird folglich nach Ansicht des Redners für den Sulfitstofffabrikanten nur dann von Bedeutung, aber zugleich auch von Nutzen sein, wenn er sich

Digitized by Google

veranlasst sehen sollte, zur Vernichtung seiner Ablaugen schreiten zu müssen.

Auf das von Dr. Seidel erdachte und oben eingehend dargelegte Verfahren der Verwertung oder sagen wir besser Verwendung der Sulfitablauge zum Beizen von Schafwolle übergehend, spricht der Redner seinem ersten Vorredner in dieser Beziehung seine volle Zustimmung aus und glaubt, dass dieses Verfahren auch von Erfolg begleitet sein werde. Aber derselbe kann in dieser Methode, wie bereits erwähnt, wohl eine Verwendung kleinerer Mengen von Ablauge an einzelnen Orten, nicht jedoch eine wirkliche Verwertung der ganz ungeheuren Massen derselben, welche jährlich erzeugt werden, erblicken. Diese Massen seien so gross, dass sie mit den hier zum Beizen verwendeten Mengen gewiss in gar keinem Verhältnisse stehen.

Redner gibt dafür aus seiner eigenen praktischen Tätigkeit eine Berechnung.

Der faktischen Verwertung der Ablaugen steht somit heute noch immer die ungeheure Menge derselben sowie die Masse Wasser, welche darin enthalten ist, hindernd im Wege, und da keines der besprochenen Verfahren geeignet ist, diese Frage vollkommen zu lösen, so bleibt nicht anderes übrig, als was man bisher getan: die Lauge eben einfach laufen zu lassen.

Nach längeren volkswirtschaftlichen Auseinandersetzungen, in welchen der Redner insbesondere darauf hinweist, dass alle jene Völker, welche auf ihrem Boden nicht die erforderliche Menge an Lebensmitteln selbst zu erzeugen im stande sind, welche daher auf industrielle Tätigkeit unbedingt angewiesen sind, um ihre Handelsbilanz aktiv zu gestalten und zu erhalten, dafür sorgen müssen, dass ihre Industrie blühe und gedeihe — in welchen ferner betont wird, dass der volkswirtschaftliche Wert der Industrie ja bekanntlich jenen der Fischzucht um das Vielhundertfache übersteigt — verlangt derselbe, dass die Industrie insbesondere in der Abwässerfrage die weitestgehende Unterstützung von seiten der Regierung erfahren müsse. Da überdies die Schädlichkeit der Abwässer in vielen Fällen weitaus übertrieben werde und das Betonen derselben oft nur den Zweck habe, den Nachbarn auf Kosten eines industriellen Unternehmens pekuniäre Vorteile zu verschaffen, da ferner die Flüsse die natürlichen Ableitungskanäle für die Industrie-Abwässer darstellen, da endlich die Selbstreinigung der Flüsse ein nicht zu unterschätzendes Moment in dieser ganzen Frage zu gunsten der Industrie genannt werden müsse, so könne man, um auf die Sulfitzelluloseindustrie speziell zurückzukommen, von dieser nicht mehr verlangen als:

1. dass sie durch Abgasen (Uebertreiben) im Kocher in ihrem eigenen Interesse den Ueberschuss an freier schwefliger Säure möglichst vollständig wiedergewinnt,

2. dass sie die Ablaugen nicht direkt heiss, wie sie sind, den Flüssen übergibt, sondern sie erst in grossen Behältern abkühlen lässt, wobei sich auch die mitgerissenen Fasern zu Boden setzen, welche so wiedergewonnen werden können, und

3. dass sie diese abgekühlte Ablauge erst nach möglichst grosser Verdünnung mit den übrigen Abwässern der Fabrik, sowie eventuell mit frischem Wasser dem Flusslaufe übergibt.

Durch Ueberleiten der heissen Ablauge über Stücke von kohlensaurem Kalk, welche man in die Leitungskanäle legt, könnte man ja die noch vorhandene freie schweflige Säure nach Möglichkeit entfernen, müsse sich aber hüten, durch Zusatz von Aetzkalk dieses vollständig tun zu wollen, was bekanntermassen gelegentlich von den Behörden vorgeschrieben werde. Es sei dies eine Forderung, welche selbst der Chemiker schwer, der Arbeiter aber gar nicht erfüllen könne, indem die Flüssigkeit dabei immer leicht alkalische Reaktion annehme, womit stets eine dunkelbraune Färbung verknüpft sei. Ausserdem stelle sich dann auch noch ein anderes Uebel ein: die alkalische und auch die neutrale Ablauge gibt durch ihren Gehalt an organischen Substanzen Veranlassung zur Algenbildung in den Kanälen und Flussläufen, welche wegen der Unzuträglichkeiten, die diese mit sich bringt, unbedingt verhindert werden muss. Diese Algenbildung könne nun nur dadurch wirksam verhindert werden, dass man die Lauge in schwach saurem Zustande dem Flussbette zuweist, ein Verlangen, welches um so leichter erfüllt werden könne, als die Flüssigkeit ja nur sehr geringe Mengen freier schwefliger Säure enthalte.

Ingenieur Schulte (Wien) spricht sich ebenfalls gegen eine Versetzung der Ablauge mit Aetzkalk aus und meint, eine einfache Verdünnung derselben mit den übrigen Abfallwässern, etwa bis zum Verhältnisse von 1:800, müsse genügen, um die Ablauge vollkommen unschädlich zu machen.

Chemiker Diamant (Frantschach) findet insbesondere die von den Behörden bisher gestellten Forderungen vollständig untunlich. So habe man z. B. von einer Zellulosefabrik verlangt, dass sie ihre Ablaugen versickern lasse oder die Felder damit berieselе. Durch das Versickernlassen wurden aber nach einiger

Digitized by Google

Zeit die Brunnen im weiten Umkreis um die Fabrik herum verdorben und beim Berieseln sei der Erfolg derselbe. Die Flüsse seien, wie schon ein Vorredner betont habe, die natürlichen Abflusskanäle für die Abwässer der Industrie, und es müsse daher gestattet sein, diese Abwässer, nachdem sie nach Möglichkeit unschädlich gemacht worden, den Flüssen zu übergeben.

Chemiker Schuster (Rattimau) bemerkt, dass die Lauge auch im sauren Zustande nach einiger Zeit (besonders in dicker Schicht) dunkler erscheine und dadurch den Anrainern auffalle.

Fabrikant Klusemann (Voitsberg) erklärt, dass er mit seinen Sickergruben sehr gute Erfahrungen gemacht habe, nur seien dieselben leider nicht überall verwendbar. Bei Fabriken, welche in der Ebene gelegen sind, werden die Brunnen durch die Sickergruben verseucht, aber Fabriken, welche so wie die seinige in einem nicht besonders breiten Tale liegen, können solche Gruben anlegen. Die Lauge versickert, neutralisiert sich im Kalkboden und verliert wohl auch beim Durchlaufen durch das Erdreich an organischen Substanzen. Sie fliesst dann etwas unterhalb der Fabrik, zwar dunkel gefärbt, aber unschädlich in den Bach; denn die Fische stören sich gar nicht an derselben, sondern es wird sogar beobachtet, dass sie sich gerade dort ansammeln, wo die dunkle Lauge ins Bachwasser eintritt. Folglich müsse die Lauge in diesem Zustande wohl einen Nährwert für die Fische selbst oder für die von denselben verzehrten Organismen besitzen. Weiter unten verschwindet dann die dunkle Färbung. Papierfabrikanten könnten übrigens die Abwässer aus den Bleichkästen, welche noch etwas Chlorkalk enthalten, der Lauge mitteilen, wodurch dieselbe oxydiert, bedeutend heller wird und auch ihren Geruch zum grossen Teil verliert.

Auf Antrag des Direktors Sembritzki (Schlöglmühl) wird schliesslich folgende Resolution angenommen:

„Die Subsektion IX D des „III. internationalen Kongresses für angewandte Chemie" spricht sich in der Frage der Abwässer der Zellulosefabriken dahin aus, dass weder über die Schädlichkeit dieser Abwässer noch über die Verwertung derselben genügende Erfahrungen vorliegen und dass daher diese Frage bis auf weiteres als ungelöst betrachtet werden muss."

Nach dem, was 7 Jahre später auf der schon erwähnten Versammlung des Vereins Deutscher Zellstoff-Fabrikanten am 16. Juni 1905 verlautbarte, ist man zu der Ansicht gekommen, dass eine Schädlichkeit der Sulfitfabrik-Ablaugen, wenn sie, in benachbarte Flüsse genügend verdünnt eingelassen, eine weitere ausreichende Verdünnung erfahren hat, nicht nachweisbar sei.

Der Vorsitzende Dr. L. Gottstein stellt die Frage, ob den Anwesenden erfolgreiche Versuche der Nutzbarmachung der Ablaugen bekannt seien. Der von einem Fachmann jüngst berechnete Gewinn aus den Abwässern bei Benutzung seines Verfahrens sei von einem Professor der technischen Chemie als nicht zutreffend erklärt worden. Der früher schon aufgetauchte, neuerdings wieder gemachte Vorschlag, Wichse und Wagenschmiere unter Zusatz von eingedickter Sulfitlauge herzustellen, bringe keine Verbesserung.

Dr. Sieber sen.-Attisholz erinnert an den Papierleim, der unter Benutzung von Sulfitlauge hergestellt werde; derselbe könne wegen seiner Schwärze nur zu geringwertigen Papieren verwendet werden. Abwasserstoffe, unter den Formsand der Giessereien gemischt, geben haltbarere Formen; Kosten darauf zu verwenden, lohne sich aber nicht.

Hoesch-Pirna berichtet über Versuche, die er mit einem Chemiker angestellt habe, Stiefelcreme, Appreturmittel (letztere mit einigem Erfolge) herzustellen, sie seien aber aufgegeben worden. Eine grosse Strecke der Landstrasse an seiner Heidenauer Fabrik habe er im staubigen Sommer 1904 durch Sprengen mit Abwasser vollständig staubfrei gemacht, aber kein Patent darauf erhalten, da die Idee irgendwo schon in Schriften vorgeschlagen gewesen sei. Der Gedanke, mit Ablauge Steinkohlenbriketts zu pressen, sei auch wieder aufgetaucht; eingedampfte Ablauge hätten die K. S. Steinkohlenwerke in Zaukerode ihm auf mehrere Jahre abnehmen wollen, aber der gebotene niedere Preis habe ihm keinen Erfolg versprochen.

Herr Schacht-Weissenfels erinnert an die erfolglosen Bemühungen, aus der Ablauge Viehfutter herzustellen, und an das Patent Bache-Wiig in Bönsdalen, Eier in Sulfitablauge statt in Kalkmilch und Wasserglas zu konservieren.

Digitized by Google

Weitere Redner erwähnen, dass man von der Verwendung der Sulfitablauge in der Zementindustrie und für den Hochofenbetrieb (in Form von Holzkohlenbriketts) bald wieder zurückgekommen sei; zu Feuerungszwecken sei die eingedickte Ablauge auch nicht verwendbar.

Dr. Gottstein tadelt an den mit Ablauge hergestellten Briketts deren unangenehmen Geruch und ihr schnelles Zerfallen und schliesst mit der Bemerkung dass das Abführen der Lauge in ausreichender Verdünnung möglichst frisch in den Fluss das beste Mittel sei, dieselben unschädlich zu machen.

Der Geh. Oberregierungsrat Dr. Bittmann, welcher auf der Heidelberger Versammlung anwesend war, ist, der Verdünnung vorausgesetzt, mit dem von Gottstein Gesagten völlig einverstanden, hat aber da grosse Bedenken, wo diese Vorbedingung nicht erfüllt sei. Industrien, die viele starke Abwässer aufzuweisen haben, gehören an grosse Flussläufe und nicht an Gebirgsbäche u. dgl.

Ueber die Rückgewinnung der Fasern aus den Ablaugen wird bei den Gesamtfabrikationsabwässern weiter unten die Rede sein.

Vorschläge zur Verwertung der Ablaugen nach Frank und Lehmann.

Trotz vorstehender abfälliger Urteile bleibt immer noch der Vorschlag Dr. A. Frank's* zu beachten, die ungeheuren Mengen entsäuerter und entharzter Sulfit-Ablauge mit ihren Kohlenhydraten, Zucker, Amyloiden etc. zu Futterzwecken nutzbar zu machen. Die gemeinsamen Arbeiten Franks und des Göttinger Professors Dr. Franz Lehmann dürften wenigstens Entscheidung in der Frage herbeiführen, ob diese Verwertung Aussicht auf Erfolg hat.

Prof. Dr. Lehmann hat übrigens auch ein Aufschliessungsverfahren für Stroh vorgeschlagen.** Er kocht 1 Teil Stroh mit 2 Teilen 1½ bis 2prozentiger Aetznatronlauge 6—8 Stunden, den Druck langsam bis zu 6 Atm Ü. steigernd. Das Stroh ergibt statt 30–40 pCt. nach diesem Aufschliessen bis 66 pCt. verdauliche Substanz für unsere Haustiere, erreicht also den doppelten Nährwert von rohem Stroh.

Lehmann kommt zu dem Schlusse, dass man zunächst in den Wirtschaftsbetrieben (oder in Zuckerfabriken, die rentabler Arbeit dringend bedürfen) eine Partie Stroh als Halbstoff für die Papierfabriken aufschliessen könne, dann eine zweite Partie Stroh mit der Ablauge, die die Nährwerte der ersten Strohpartie und das überschüssige Alkali enthält, behandeln und so aufgeschlossenes Nährstroh für Futterzwecke herstellen.

Man würde, wenn solch Verfahren sich bewähre, das Getreide verbilligen, die Nährstoffproduktion erhöhen und könne dadurch Deutschland in seinem Nährstoffbedarf vom Auslande unabhängig machen.

Nach Ansicht des Verfassers könnten, wenn an der Sache etwas ist, am besten die Strohstofffabrikanten das Aufschliessen des Strohes teils in Nährstroh für den Landwirt, teils in Strohstoff für die Papierfabrikation besorgen.

Kaustizierte und sulfitierte Kochlauge.

(Nachtrag zu dem Schacht-Verfahren S. 284—286.)

Verfasser erfuhr im Dezember 1905 von Herrn Willi Schacht, Inhaber des Patentes Nr. 122171, dass er im eigenen Betriebe in Weissenfels und bei anderen Lizenznehmern im In- und Auslande das Verfahren seit über 3 Jahren mit Erfolg und mit grossem Vorteil für Stoffausbeute und Papierqualität ausbeutet und dass es nach Ueberwindung mehrfacher Schwierigkeiten seit Jahren in keinem Betriebe mehr Anstände gibt; freilich sei es notwendig, mit der Salzregenerierung auf der höchsten technischen Stufe zu stehen. Man erreiche je nach angewendeter Menge SO_2 10—20 pCt. mehr Ausbeute, grosse Bleichmaterialersparnis und andere Vorteile. Die mit dem neuen Stoff hergestellten Papiere seien wegen

* Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1904, S. 3338.

** Ebenda S. 3573.

Digitized by Google

ihrer vorzüglichen Eigenschaften besonders gesucht.

Dr. Dietz'sches Verfahren zur Gewinnung von Strohzellstoff nach dem Sulfitverfahren.

Nach der Druckschrift zur Habilitation des Dr. phil. Rudolf Dietz an der K. S. Techn. Hochschule zu Dresden 1904 enthalten

Gerstenstroh	6,06 pCt.	Asche	3,7 pCt.	SiO_2	
Haferstroh	4,05 „	„	1,55 „	„	
Roggen	3,68 „	„	1,57 „	„	
Weizen	4,46 „	„	2,69 „	„	

Dietz empfiehlt, Roggenstroh mit dem etwa 6fachen Gewicht einer 0,5 pCt. Flusssäure (HFl)-Lösung (100 kg Stroh erfordern 3,25 kg HFl) in einigen Holzbottichen zu durchtränken, bei gewöhnlicher Temperatur 3 Stunden stehen zu lassen und gut auszuwaschen.

Das so ausgelaugte Stroh hat getrocknet und verascht nur noch 0,47 pCt. Asche und 0,045 pCt. SiO_2.

Haferstroh zeigte bei dieser Behandlung gleich günstige Resultate. Weizen- und Gerstenstroh aber enthielten noch erhebliche Mengen SiO_2.

Erst eine zweite Auslaugung, wie die erste vorgenommen, brachte den Aschen- und SiO_2-Gehalt der letzten zwei Strohsorten auf gleichen Prozentsatz herab.

Die Reaktion verläuft:

$$SiO_2 + 6\,HFl = H_2SiFl_6 + 2\,H_2O,$$

nach welcher auf 60 kg SiO_2 120 HFl kommen.

Dietz hat durch Versuche mit Goldfischen festgestellt, dass diese in Wasser, mit $^1/_{70}$ der Ablauge gemischt, leben können Er rechnet auf 10000 kg Strohzellstoff Tagesproduktion, also auf 25000 kg Stroh 150 cbm 0,5 pCt. Lauge (welche also 750 kg HFl enthalten würden) 10500 cbm Verdünnungs- bezw. Waschwasser, d. h. auf 1 kg Strohstoff braucht man 1050 l Waschwasser. Bei Vorhandensein nur kleiner Wasserläufe empfiehlt er das Versetzen der Ablaugen mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion und zum Klärenlassen.

Das auf diese Weise ausgelaugte Stroh lässt sich dann in einer Calcium-Sulfitlösung mit 3,6 pCt. Gesamt-, 2,4 pCt. freier und 1,2 pCt. gebundener SO_2 vollkommen aufschliessen.

Durch Probieren stellte Dietz fest, dass 100 kg Roggenstroh mit 425 l dieser Lösung (auf 100 kg Stroh 15,3 kg SO_2 Aufwendung = 7,65 S) in einer Stunde auf $3^1/_2$ Atm. (128° C) gebracht und 3 Kochstunden gehalten oder in einer Stunde auf $4^1/_2$ Atm. (136° C) gebracht und 2 Kochstunden gehalten, 40 kg guten Zellstoff ergaben. Der SO_2-Gehalt der Lösung ist auf 0,147 pCt. herunterzukochen. Die gut isolierten Zellen waren vollkommen erhalten, und es waren kaum noch Spuren von Lignin nachweisbar. Weizen ergab 42, Hafer 40 und Gerste 39 pCt. Ausbeute.

Der Sulfitstrohstoff bleichte sich mit 13,5 pCt. 33 prozentigem Chlorkalk weiss

Ueber die Unschädlichmachung der Strohsulfit-Ablaugen, meint Dietz, sei dasselbe zu sagen wie über Holzsulfit-Ablaugen.

Er bringt eine interessante Berechnung des Heizwertes seiner Strohablauge:

Die Strohablauge wurde auf ihren Heizwert untersucht. Die Rohlauge hinterlässt beim Verdampfen einen Trockenrückstand von 13 pCt mit 12 pCt. Asche des letzteren (1,56 pCt. der Rohlauge). Der Trockenrückstand, im Hempelschen Kalorimeter verbrannt, ergab einen Heizwert von rund 2700 WE.

Wärmekapazität des Apparates = 6,143 WE

1) 1,588 g Substanz bewirkten 3,28° Temp.-Zun.,
   1,000 „ „ „ 2,074° „ „
2) 1,671 g „ „ 3,43° „ „
   1 000 „ „ „ 2,072° „ „

Den absoluten Wärmeeffekt des Kohlenstoffes mit 8080 WE angenommen, gibt für Nr. 1 2728 WE, für Nr. 2 2720 WE.

Eine rohe Berechnung zeigt:

100 kg Zellulose ergibt 1000 kg Ablauge mit 130 kg Trockensubstanz; es sind 870 kg Wasser zu verdampfen.

Die Temperatur der Lauge zu 50° angenommen, sind, um dieselbe auf 100° zu bringen,

$$1000 \cdot 50 = 50000 \text{ WE}$$

und zur Verdampfung des Wassers

$$536 \cdot 870 = 466000 \text{ „}$$

in Summa 516000 WE

erforderlich; erhalten werden

$$130 \cdot 2700 = 351000 \text{ WE}$$

Es sind noch aufzubringen 165000 WE.

Digitized by Google

Nach einer mir vorliegenden Berechnung einer namhaften Fabrik Mitteldeutschlands kostet 1 kg Steinkohle mit durchschnittlich 5000 WE Heizwert 1 Pf.; nimmt man den Ausnutzungswert = 0,6 bei offener Verdampfung an, werden 3000 WE effektiv nutzbar.

Auf 100 kg Produktion kosten also die 165000 WE 55 Pf., welche Kosten sich bei Verwendung billiger Braunkohlen noch wesentlich erniedrigen dürften.

Vorzüge des Verfahrens:

1) Der Aufschluss mittelst Flussäure in Holzbottichen verursacht keine erheblichen Kosten.
2) Da die Auslaugung kürzere Zeit erfordert als die Kochung, so ist ein kontinuierlicher Betrieb gesichert.
3) Die Unschädlichmachung der Flussäureablauge bietet keine Schwierigkeiten.
4) Die Kochzeit mit Bisulfit erfordert nur kurze Zeit.
5) Bei gleicher Ausbeute wie beim Natronverfahren tadellose Faser.
6) Fortfallen übler Gerüche.

Das Verfahren dürfte mit den bestehenden Methoden der Zellstoffherstellung in Wettbewerb treten können.

Zu diesen Ausführungen haben sich zwei in der Praxis der Zellstofffabrikation stehende Herren geäussert:

Ein Pseudonym sagt im Wochenbl. f. Papierf. Jg. 1905 Nr. 19:

1) Dürfte das Arbeiten mit Flussäure im grossen sehr viele Unannehmlichkeiten im Gefolge haben und die Apparatur verteuern und komplizieren. Die Anwendung von offenen Holzbottichen zum Entkieseln dürfte wegen auftretender Dämpfe doch nicht ganz einfach sein und das Pumpen u. dergl. der Flussäurelösungen nicht ohne Schwierigkeiten vorsichgehen;

2) dürfte das Umfüllen des entkieselten Strohes in die Kocher zwecks „Entholzens" mit Bisulfit erschwerend wirken, während ein Behandeln des entkieselten Strohes im Holzbottiche unmöglich wäre;

3) dürften die Ablaugen nicht weniger Schwierigkeiten verursachen als bei Holz-Zellstofffabriken, vorausgesetzt, dass der Fluss, der die Ablaugen aufnehmen soll, nicht zu klein ist.

Herr W. Schacht äussert sich gelegentlich in der Versammlung des Vereins Deutscher Zellstofffabrikanten in Heidelberg am 16. Juni 1905:

Bisher sind alle Sulfit-Kochversuche (mit Stroh) an den Silikaten gescheitert. — Dieses Sulfitverfahren für Strohkochung ist nun aufs neue zur Debatte gestellt worden durch Dr. Dietz in Dresden. Er glaubt, durch Flussäure ein Mittel gefunden zu haben, um auf billige Weise das Stroh so vorzubereiten, so von der Kieselsäure zu befreien, dass es sich für den Sulfitkochprozess eignet. Wer mit Flussäure im Laboratorium schon gewirtschaftet hat, weiss, dass das ein Material ist, mit dem man nicht gerne zu tun hat. Auch ist die Flussäure nicht billig. Meiner Meinung nach ist der Betrieb nach Dietz zu kompliziert, und dadurch wird die ganze Sache schon in Frage gestellt. Strohhäcksel ist ein Material, das ausserordentlich stark sperrt und federt, aber man kann nicht viel in den Kocher hineinfüllen, das wird bei der Arbeit mit sauren Salzen ganz schlecht. Die Masse schrumpft durch die Aetzalkalien zusammen, und das Material setzt sich. Wir können mit Sulfit die Kochräume nur ungenügend füllen, und das bringt teurere Betriebsarbeit mit sich, viel Arbeit und wenig Produktion. — Ich habe mich an Herrn Dietz gewandt mit der Bitte um Vorlage von Strohstoffen, die nach seinem Verfahren hergestellt seien. Ich erhielt solche Proben und muss aber sagen, die Stoffe haben mir wenig Vertrauen eingeflösst; papiertechnisch scheinen sie keinen Wert zu haben. Es waren ähnliche Stoffe, wie sie bereits mit dem gewöhnlichen Sulfitverfahren hergestellt werden können; unaufgeschlossene Knötchen machen sich darin bemerkbar, und es fehlen überhaupt die Eigenschaften, die ein brauchbarer Strohstoff haben muss. So lange es nicht gelingt, ein billiges lösendes Agens für die Silikate zu finden, welches dem Bisulfit beigesetzt werden kann, so lange wird das Sulfitverfahren nicht verwendbar sein.

Gegen diese Bemängelungen äussert sich Herr Dr. Dietz in einem Schreiben an den Verfasser vom 9/12. 05:

„Das Arbeiten mit 0,5prozentiger Flussäure ist weder schwierig noch gefährlich, wenn dieselbe von Fabriken bezogen wird."*

* Mit dieser Behauptung steht Herr Dr. R. Dietz nicht etwa allein. In der Zeitschrift für angewandte Chemie 1905, Heft 21, S. 815 sagt Ernst Deussen, dass 2–3prozentige Flussäure der menschlichen Haut nicht den geringsten Schaden bringt. Man kann die Hände sogar kräftig mit 5prozentiger Säure waschen, oder sie längere Zeit mit der Säure in Berührung lassen. Nach einem Versuch des Prof. Dr. Straub vertrug ein Kaninchen, ohne Vergiftungserscheinungen zu zeigen, 50 ccm 0,5 prozentiger reiner Flussäure (also = 0,25 g HF). Immerhin muss mit der käuflichen starken Flussäure vorsichtig umgegangen werden, da Wunden, an welche die Säure kommt, sehr schwer heilen.

Digitized by Google

Ein Holzbottich über den Kochern wird mit Wasser gefüllt, die berechnete Menge der konz. Flusssäure zugesetzt und das Stroh eingetragen. Eine namhafte Flusssäurefabrik hat bei mir die Erlaubnis erwirkt, die betreffenden Einrichtungen in die Technik einführen zu dürfen; die Fabrik will die Ablaugen wieder verwerten, wodurch die Frage der Verdünnung der Ablauge ganz wegfällt. Wenn letztere aber in Frage kommt, so halte ich eine besondere Verdünnung vor Eintritt der Ablaugen in einen einigermassen wasserführenden Fluss für überflüssig, wenn dieselben den Gesamtabwässern der Zellstoffkocher, Waschmaschinen, Stoffpressen etc. gleichmässig zugeteilt werden."

Es würde, wenn dem so ist, sich der Wasserverbrauch durch die Vorbehandlung des Strohes mit Flusssäure nur um $2^1/_2 \times 6 = 15$ l pro 1 kg Strohstoff vermehren, also die nennenswerte Erhöhung des Fabrikationswassers wegfallen.

Wie Verfasser erfuhr, geht Dietz mit dem Plane um, weitere Versuche zu machen. Jedenfalls ist nach Entfernung der Kieselsäure aus dem Stroh eher auf einen Erfolg der Uebertragung des Sulfitverfahrens auf die Strohstofffabrikation zu hoffen, als wenn man die Sulfitlösung ohne solche Vorbehandlung auf das Stroh wirken lässt.

Es hat an Vorschlägen und Patenten zur Herstellung von Zellstoffen in neuerer Zeit nicht gemangelt.

Tränken des Kochholzes in Monosulfitlösungen vor dem Sulfitkochen.

Viggo Drewsen, N. Y., hat sich das amerikanische Patent Nr. 730439 auf ein Verfahren erteilen lassen, wonach Holz vor dem Kochen in einer Lösung von Natrium- oder Magnesium-Monosulfit getränkt und in Behältern gelagert wird, ehe es in den Kocher kommt. Diese Lösungen sind neutral oder schwach alkalisch, geruchlos und greifen die Wände der Behälter nicht an. Es soll eine Lösung von 4 Teilen Natriumsulfit ($Na_2SO_3 + 7\,H_2O$) auf 100 Teile Wasser geeignet sein, die Luft aus dem Holz zu entfernen und die Einleitung des Kochprozesses zu erleichtern.

Es sei hier noch das in England und Deutschland (D.R.P. 150353) patentierte Verfahren, welches auf Bakteriengärung beruht, besprochen.

Herstellung von Espartozellstoff durch Bakteriengärung.*

Ueber den Bau des Esparto oder Alfagrasblattes ist das im Teil II A S. 57—58 Gesagte nachzulesen.

Chemisch hat man folgende Bestandteile bestimmt:

Zellulose in afrik. Esparto	45,80
„ „ span. „	48,25
Fett, Wachs und Oel	2,62
Wasserlösliche Körper	9,81
Pectinkörper	29,30
Wasser	8,80
Asche	3,67.

Die binsenförmig zusammengerollten Blätter, in deren innerem zusammengetrockneten Fleisch die wertvollsten feinen, soliden, seidigen und weichen Bastfasern von $^1/_4$ bis 3 mm Länge und 0,01—0,025 mm Breite mit enthalten sind, werden zunächst auf Brechwalzen A A^1, Fig. 217, zerquetscht und mittelst eines durch Rohr a^4 eingetriebenen Luftstromes vom Staub befreit.

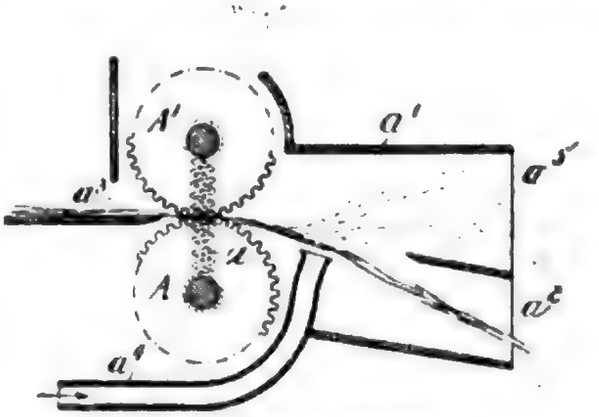


Fig. 217. Alfa-Brechwerk.

Das so vorbereitete Material wird in grosse Behälter gepresst und mit irgend einem Wasser, etwa Süsswasser oder Meerwasser oder Brackwasser (Mischung von

* Nach dem Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1908, S. 3410/12.

Digitized by Google

Süss- und Salzwasser) übergossen, und dann mit einer Bakterien-Kultur geimpft.

Die Bakterien werden durch mehrtägiges Einweichen von Alfa in Wasser nach Abziehen des Wassers erhalten, eine kleine Quantität derselben wird auf Gelatineröhrchen geimpft.

Nach einigen Tagen haben sich zahlreiche Kolonien von Bakterien gebildet; dieselben werden unter dem Mikroskope geprüft und gewartet, bis man eine Form kleiner, sehr kurzer, an den Enden abgerundeter Stäbchen findet, deren Kolonien von grauweisser Farbe sind. Dieser Bazillus wird isoliert und bei 35° C in gesalzener peptonisierter Fleischbrühe gezüchtet.

Um den Gärungsprozess in der Alfamasse einzuleiten, wird eine grössere Kultur in einem Troge (am besten mit Meerwasser) angesetzt. Nach 48 Stunden hat eine solche Vermehrung der Bakterien stattgefunden, dass sie brauchbar ist.

Die Bakterien lösen die Inkrusterien, nicht aber die Zellulose, in eine schleimige Masse auf. 24 Stunden nach der Infektion ist die Gärung bei reichlicher Gasentwickelung in vollem Gange.

Nach 11 Tagen ist der Lösungsvorgang beendet. Es folgt dann ein Waschprozess unter Anwendung von Kalkwasser, wodurch die Pectinkörper als unlösliche Kalksalze gefällt und entfernt werden.

Eine Modifikation des Prozesses besteht darin, die Gärung der Alfa in Haufen sich abspielen zu lassen, die erst mit der Bakterienkultur und dann mit einer alkalischen Lösung bespritzt werden.

Zum Auswaschen benutzt man den Fig. 218 im Durchschnitt abgebildeten Apparat. Der Halbstoff wird in das Gefäss B bis zur Höhe b eingetragen, dann von C aus Wasser eingelassen, welches den Stoff in wirbelnde Bewegung bringt. Beim Stande b^1 der Flüssigkeit wird C geschlossen, der Stoff setzt sich ab, und das Wasser wird durch das Tauchrohr E^1 mit Schwimmer F, bei d eintretend, nach Oeffnen des Hahnes E aus Mündung D abgelassen.

Die Hemmvorrichtung e begrenzt die

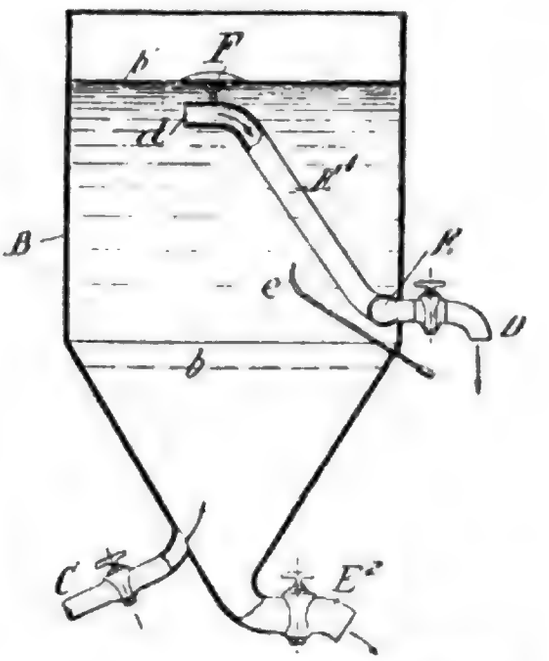


Fig. 218. Alfahalbstoff-Waschapparat.

Tiefe, bis zu welcher das Tauchrohr niedersinken und das Wasser aus dem Waschgefäss ablassen kann. Je nach gewünschter Reinheit wird zwei bis dreimal gewaschen. Der Hahn E^2 dient zur Entleerung des gewaschenen Halbstoffes, welcher, in Pappenform gebracht, ausgebreitet, an der Luft getrocknet und so um 50 - 60 pCt. leichter als Rohalfa in den Handel gebracht wird.

Dieser Halbstoff unterliegt für lange Zeit keiner schädlichen Veränderung.

Der Stoff kann in gewöhnlicher Weise gebleicht werden, doch wird als sehr wirksam und billiger folgendes, zu sehr hoher Weisse führendes Verfahren im Patente vorgeschlagen:

Der Stoff wird in einem Misch- und Bleichholländer mit 5 pCt. Soda vermischt und mehrere Stunden in Bewegung erhalten, dann wird das kohlensaure Alkali mit Schwefelsäure neutralisiert bis ungefähr $^1/_{1000}$ Ueberschuss an Säure. Nun wird ausgewaschen und mit Natriumhypochlorit und einem Zusatz eines kohlensauren Alkalis gebleicht.

Vorratsbassins für Laugen und Säuren.

(Gehört eigentlich nach S. 347 vor „Kochen".)

Die Gefässe für den Vorrat an Kochflüssigkeiten müssen zunächst die nötige

Digitized by Google

Grösse besitzen, um die für den Betrieb zum Füllen eines Kochers nötige Flüssigkeitsmenge stets disponibel zu haben. Bis ein weiterer Kocher zum Füllen kommt, muss das Vorratsgefäss bereits wieder gefüllt sein. Braucht die Lauge oder Säure zum Absitzen von Unreinigkeit (Kalk u. dgl.) längere Zeit, so ist es ratsam, zwei Vorratsbassins anzuordnen, damit kein Aufenthalt entsteht.

Es ist vorteilhaft, diese Vorratsbassins so hoch zu stellen, dass die Kochflüssigkeit dem Kocher zufliesst. Jst diese Anordnung nicht möglich, so muss man die Flüssigkeit in die Kocher pumpen; man muss dann aber eine verhältnismässig grosse, durchaus sicher funktionierende Pumpe oder Hebevorrichtung anwenden, welche die Füllung des Kochers schnell besorgt.

In der Natron- und Sulfat-Zellstoffabrikation bedient man sich seit lange schmiedeiserner Vorratsbassins, da grosse Zementbassins selbst bei sorgfältigster Ausführung auf die Dauer nicht dicht zu halten sind und ein Teil der wertvollen Frischlauge unkontrollierbar im Erdreich versickert.

Für Sulfitlösungen hat man vielfach grosse Holzkästen aus starken Bohlen, mit Holzklammern und Eisenankern gebunden, ausgeführt und mit Bleiplatten von etwa 5 mm Dicke ausgelegt.

Besser als diese öfter zu Bleireparaturen Veranlassung gebenden Kästen sind stehende mit Blei ausgekleidete und mit Eisenbändern gut gebundene Bottiche aus Holz, wie sie Fig. 191 A_1, S. 401, in amerikanischen Fabriken angewendet werden.

Eine empfehlenswerte Einrichtung an grossen Vorratsbassins ist es, ein Flüssigkeits-Standglas mit genauer Skala anzubringen, so dass beim Auslassen der Flüssigkeit in den Kocher genau der ausgeflossene Inhalt abgelesen werden kann; auch sollten in verschiedener Höhe Probeentnahme-Hähne angebracht sein, so dass man durch Auslassen von Proben in einen graduierten Zylinder eine möglichst zutreffende Durchschnittsprobe nehmen kann.

Die Aufbereitung der gekochten Zellstoffe.

Die Aufbereitung beginnt mit dem ersten Auswaschen der Ablaugen. Die Ablaugen können beim Leeren noch vollständig mit dem gekochten Stoff vereint sein oder nur noch teilweise an demselben hängen. Im ersten Falle wird der ganze Kocherinhalt in Nebenbehälter oder Abblasebottiche mit Ueberdruck aus dem Kocher abgedrückt. Im zweiten Falle, wo zunächst der flüssige (grösste) Teil der Ablauge mit Ueberdruck und der verbleibende Dampfrest abgestossen wurden, wird der mit Ablaugeresten noch durchtränkte Stoff aus dem Kochapparat entleert und in besonderen Einrichtungen ausgelaugt und gewaschen, oder diese erste Auslaugung und Waschung geschieht im Kocher selbst.

Dies alles ist in den vorstehenden Abschnitten zur Genüge besprochen. Es sei aber nochmals besonders hervorgehoben, dass der unter Druck aus dem Kocher in Nebenbehälter mit der Ablauge abgedrückte Stoff teilweise durch Anschlagen an Reservoirwände, teilweise durch Dampfsprengung infolge plötzlicher Druckdifferenz in dem meist noch erhaltenen Zusammenhange der Rohstoffgewebe gelockert wird. Ja man kann unter Anwendung grosser Druckdifferenz eine vollständige Zertrümmerung bezw. ein Zerreissen dieses Zusammenhanges der Zellgewebe und selbst ungenügend gekochter Teile erreichen. Das Zerreissen von Strohknoten oder nicht vollkommen aufgeschlossenen Aesten muss, wenn man reine Ia. Ware herstellen will, sorgsam vermieden werden.

Das Ausblasen des Sulfitstoffes mit Druck setzt auch gut sortiertes Holz, sorgfältige Kochung und Mässigung der Druckdifferenz voraus.

Seite 401 bis 402 war die Meurersche Kaltwasserkühlung der Austrittsstelle M Fig. 191 eines grossen amerikanischen Sulfitkochers K, dessen Inhalt mit bis 7 Atm. Ü.

Digitized by Google

in den Bottich B abgestossen werden soll, beschrieben. Diese Kühlung hat den Zweck, eine entsprechende Druckdifferenzverminderung zu erreichen; es ist indes schwer zu treffen, dass eine Zerreissung unvollständig gekochter Holzteile in störende braune Splitter vermieden wird.

Es erleichtert ja entschieden die folgende Stoffzerfaserung, den Stoff mit der Ablauge abzustossen; aber die Druckdifferenz darf nur so hoch bemessen werden, dass sie gerade für eine nicht zu weit gehende Lockerung der Pflanzengewebe genügt. Die zweckmässige Höhe der Druckdifferenz muss natürlich je nach dem Rohstoff und der Kochart ausprobiert werden.

Im folgenden soll nun unter Vermeidung unnützer Wiederholung des in vorstehenden Kapiteln Gesagten die weitere Behandlung des von der Hauptmenge der Ablaugen schon befreiten Stoffes die Rede sein. Es sei die Folge dabei ungefähr eingehalten, wie sie die Zeit der Entwicklung der Zellstoffindustrie ergeben hat.

Zerfaserung, Reinigung, Waschung und Entwässerung der Zellstoffe (ungebleicht).

In der Entwickelungszeit der Zellstofffabrikation waren die Zerfaserungs- und Wasch-Operationen vereinigt. Je nachdem man Strohstoff oder Holzzellstoff und weich oder hart gekochte Stoffe vor sich hatte, waren die Zerfaserungseinrichtungen verschieden gewählt.

Sehr gute Resultate bezüglich Aufschlusses zu vollkommen gelöstem, gut gewaschenem Stoff erzielten einige Strohstofffabrikanten seit etwa 1870 mit dem S. 191/3 und Taf. 67 beschriebenen Lespermont-Waschapparat; die Vor- und Nachteile dieser Einrichtung wurden bereits besprochen.

Hat das Waschwasser Neigung, die Waschsiebe leicht durch mineralische Niederschläge zu verlegen, so ist ein öfteres, die Fabrikation arg störendes Reinigen der Siebe notwendig. Trotz seiner Vorzüge dürfte der Apparat heute nur noch selten oder gar nicht mehr in den Betrieben Deutschlands sich vorfinden. Wenngleich er die milde mechanische Zerfaserung der gekochten Strohgewebe und das Auslaugen und Reinwaschen des Strohstoffes nach dem Gegenstromprinzip aufs vollkommenste und beste besorgt, so sind die Kompliziertheit, Reinigung, Reparatur, Platzeinnahme, Verschmutzung durch grosse Oberfläche und andere Nachteile doch so schwer ins Gewicht fallend, dass er der modernen Fabrikation nicht mehr genügt.

Für Espartostoff ist dieser Apparat deshalb nicht geeignet, weil er die Fasern dieser Stoffart zu schwer aufschlagbarem Gries zusammenrollt, was bei Strohstoff auch manchmal, wenn auch in geringerem Masse, geschieht.

Allgemeine Verbreitung haben besonders in den 70 bis 90er Jahren des vorigen Jahrhunderts die Waschholländer zur Zerfaserung und Waschung der Zellstoffe gefunden.

Stroh- und Esparto-Stoffe vorzerfaserte und wusch man vielfach in Halbzeugholländern mit wenigmesserigen Grundwerken und Mahlwalzen und Waschtrommeln und setzte besonders bei Herstellung des Esparto- oder Alfastoffes den Mahlprozess in Ganzzeugholländern fort (über Halb- und Ganzzeugholländer siehe S. 67—72 dieses Abschnittes). Strohstoff wurde bei uns in Deutschland meist auf gewöhnlichen Mahlgängen (s. III A, S. 99 bis 103) oder Nackemühlen (s. III A, S. 103/05) nachgemahlen, in einzelnen Fällen nach Entfernung oder Knoten auf Knotenfängern auch gekollert und später in den Bleichholländern nochmals gewaschen.

Beim Natron- und Sulfatholzzellstoff begnügte man sich mit Schlagen bezw. Kratzen des sich leichter lösenden Stoffes in Holländern, die mit einer gusseisernen Messerwalze und gusseisernem Grundwerk ausgestattet waren. Die Messer hatten ganz stumpfe, nur zum Quetschen geeignete Flächen; die an dem hohlen Mahlwalzenkörper angegossenen Messer waren 12 bis 15 mm dick, standen einzeln und liessen verhältnismässig breite und tiefe Schöpfzellen zwischen sich, so dass ein möglichst guter Zug, der durch die zwei grossen

Digitized by Google

Waschtrommeln noch unterstützt war, erzielt wurde.

Die älteren Natron- und Sulfatverfahren ermöglichten zwar den guten Aufschluss der grösseren, nicht zu stark verharzten Astteile des Holzes, aber die kleinen sehr harten, stark verharzten, sehr dunkel gefärbten Aeste der Stämme des Nadelholzes gaben bei manchen Hölzern Veranlassung zur Bildung gelber bis dunkelbrauner Splitter, die den Stoff schwer bleichbar machten und entwerteten.

In Fabriken, wo letzterer Uebelstand auftrat, kam man schon vor den 80er Jahren des 19. Jahrhunderts auf den Gedanken, diese störenden Aeste vor der Holländerarbeit aus dem gekochten Stoff zu entfernen. Verfasser sah für diesen Zweck in Schweden kegelförmige Siebe, ähnlich den damals schon bekannten Stofffängertrommeln, mit einem groben Gewebe bespannt, angewendet. Der warme und feuchte Stoff aus den Shank-Kästen wurde in dem Siebkonus mit starken Wasserstrahlen bearbeitet, der gute Stoff schlug durch das Sieb in einen Kasten, von welchem er in die Waschholländer abfloss; die groben braunen Aeste blieben im Kegelsiebe zurück und rollten am hinteren weiteren Ende aus dem langsam rotierenden Siebe heraus.

Dieses Entästungsverfahren hat sich sehr vorteilhaft auf das Sulfitverfahren und schliesslich auch auf die Strohstoffherstellung für Entknotung des gekochten Strohs übertragen. Da nun sowohl beim Sulfit-Zellstoffkochen die Aeste, als auch beim Natron-Strohstoffkochen die Knoten inniger und fester zusammenhängen als die erweichten Holz- bezw. Halmteile beim Kochen des Holzes in Aetznatron- oder Sufatlaugen, so folgt diese Entästung bezw. Entknotung der Stoffe vielfach im Gegensatz zu dem obengesagten erst nach einer mechanischen Behandlung in besonderen Einrichtungen, von denen im folgenden die Rede sein soll.

Um zunächst mit den älteren Aetznatron- und Sulfat-Holzzellstoffen zu Ende zu kommen, sei hinzugefügt, dass man die Stoffe nach Kratzen, gründlichem Aufschlagen, sowie sauberem Auswaschen in Holländern einfach in Vorratsbütten ableerte und nach Reinigung in Sandfängen und Knotenfängern auf Stoffentwässerungsmaschinen in Schabstoff- oder Pappenform brachte.

Zur Entwässerung der Zellstoffe können zwar die Rundsiebmaschinen, wie sie im Teil III A der Technologie, S. 117 und 290, dargestellt sind, sehr wohl benutzt werden, doch sind hier die Langsiebmaschinen beliebter. Als wichtige Zubehör-Einrichtungen erkannte man sehr bald lange Sandfänge und gute Sortierer.

Die Langsieb-Entwässerungsmaschine kann sehr einfacher Bauart sein. Nach den Bütten, dem Sandfang und den Knotenfängern folgt eine feststehende, d. h. nicht schüttelnde Siebpartie mit geräumigem Auflaufkasten. Ein Blechmund, eine Gummischürze und 2 lange feste Formatlatten, welche mit untergenageltem Filz abgedichtet sind, führen den Stoff von dem Kasten auf das 8—10 m lange Sieb (etwa Nr. 25—30). Für Holzzellstoff genügt vor der Gautsche ein gewöhnlicher Sauger, für Stroh- und Alfa-Zellstoffe sind zwei Sauger empfehlenswert, dann folgt die Presspartie mit einer oder zwei Legfilzpressen.

Der Stoff kann, anstatt in Schab- oder Pappenform abgenommen zu werden, auch gleich vom Filz hinter der letzten Presse in Rollenform gebracht und so zur weiteren Verarbeitung in der Fabrik oder zum Versand aufgestapelt werden.

Die Aetznatron- und Sulfat-Holz- und Strohzellstoffindustrien hielten verhältnismässig lange an den älteren Einrichtungen: Holländern, sowie Plan- und Dreh-Knotenfängern, fest.

Auch die Sulfit-Holzzellstofffabrikanten Ritter und Kellner nahmen diese ältere Methode noch in den 80er Jahren an.

Mitscherlich hat für die Auswaschung, Zerfaserung und Reinigung des Sulfitzellstoffes andere Einrichtungen und Maschinen angewendet, und zwar war die Auswahl und die speziell angeordnete Betriebsart derselben für den Anfang zweck-

Digitized by Google

entsprechend gewählt, indem die ersten Zessionare in der Lage waren, fertigen feuchten Stoff verkäuflich herzustellen. Die diesen Einrichtungen anhaftenden Mängel wurden erst später erkannt und erstere durch andere, Besseres und mehr leistende Maschinen ersetzt.

Das Waschen im Sulfitkocher und das Entleeren.

Nach der ersten Geheimschrift Mitscherlichs für seine Zessionare* soll der Kocher nach Abdrücken der Lauge, Schluss des Ablassventils und Oeffnen des Wassereinlassventils *etwa zur Hälfte mit kaltem Wasser gefüllt, dann etwas langsam abgelassen werden, bis das abfliessende Wasser eine genügende Abkühlung im Kocher beweist, dann wird der Wasserzufluss abgestellt und das Wasser möglichst schnell aus dem Kocher entfernt.*

In Muspratts Chemie von Stohmann und Kerl VI (1898 gedruckt), S. 1736, wird bei Beschreibung des Mitscherlich-Verfahrens bereits von Wiederholung dieser Waschung gesprochen, und tatsächlich wiederholte man in vielen Betrieben dieses Waschen im Kocher drei- bis viermal.

Die Entleerung der liegenden Kocher von Stoff aus gesägtem Scheibenholz in die unter den Kochern befindlichen Räume oder Gruben geschah entweder in *handfeuchter Form*, indem einige Arbeiter von innen aus und andere an den geöffneten unteren Mannlöchern mit Stangen und Schaufeln das Herausfallen des brockig gebliebenen Stoffes unterstützten. Diese Leerarbeit war, wie S. 437 bereits gesagt ist, zeitraubend und kostspielig. Man ging später dazu über, den aus gehacktem Holze gekochten Stoff der (auch liegenden) Kocher mit dem zweiten oder dritten Waschwasser nach Oeffnen der unteren Mannlöcher nass abzuleeren und dies durch Auswaschen mit Schlauchwasser von den oberen Mannlöchern aus zu unterstützen.

* Dieselbe stammt aus der Zeit ums Jahr 1888.

Es sei auch auf die Einrichtung „Wedege" von 1894, S. 438, und die weiter oben ausführlich besprochenen Verfahren des Abdrückens des ganzen Kocherinhalts unter Druck (Ablauge und Stoff) in Nebenbehälter an dieser Stelle hingewiesen.

Das Waschen und Leeren grosser stehender Kocher geschieht nach einem jüngsten Schreiben des Herrn G. Türk in Karlsruhe an den Verfasser bei uns in Deutschland noch *meist mit der Hand*, und zwar folgendermassen:

„Wenn der Kocher abgegast und abgelaugt ist, wird derselbe bei geöffnetem oberen Kocherdeckel ein- oder mehreremale nacheinander mit frischem Wasser gefüllt und wieder abgezogen, wodurch der Stoff eine ziemlich gute Wäsche erfährt Ist das Waschwasser abgelaufen, so wird der untere Deckel geöffnet und das im unteren Hals befindliche, meist mit Kalkabscheidungen vermischte harte Holz beseitigt, sodann mit der Schaufel soviel als möglich Stoff herausgewühlt, bis es schliesslich gelingt, mittelst einer Holzstange von der Länge des stehenden Kochers durch den oberen Hals durch und hinunter ein Loch in den Stoff zu bohren und dies Loch soweit zu vergrössern, bis ohne Gefahr für die Mannschaft es dieser möglich wird, von oben in den Kocher zu steigen und mittelst Schaufeln die gänzliche Entleerung durch den unteren Kocherhals zu bewerkstelligen.

Dieses immerhin rohe Verfahren erfordert allerdings keine besondere Einrichtung, nimmt aber für eine Entleerung von 7 t tr. ged. Stoff 6 bis 8 Stunden in Anspruch mit 4 bis 6 Mann Bedienung zur Wegschaffung des Stoffes unter den Kochern.

Die *automatische Kocherentleerung* durch Wasserspülung, die auch vereinzelt eingeführt ist, entspricht einem langgefühlten Bedürfnis, indem sie die Zeit zur Entleerung auf ca. 10—15 Minuten ermässigt und nur die ohnehin vorhandenen 2 Kocherwärter dabei notwendig sind.

Nachdem der stehende Kocher abge-

Digitized by Google

gast, abgelaugt und völlig von Druck befreit ist, wird der obere Kocherdeckel geöffnet und mit der Laufkatze zur Seite gefahren, dann wird der Kocher ein oder mehrere Male mit frischem Wasser gefüllt und letzteres nach jedesmaliger Füllung abgelassen, wodurch eine ziemlich gute Wäsche erreicht wird.

Hierauf wird das Wasserablaufventil unten geschlossen, der Kocher nochmals mit Waschwasser gefüllt und der Stoffbrei durch Oeffnen eines Schiebers, der unten oder seitlich am unteren Hals in einem Stutzen von entsprechenden Dimensionen angebracht ist, in die seitlich von den Kochern angeordnete Stoffgrube mit Filterboden entleert. Während des Ablaufes des Breies wird durch den oberen Kocherhals mittelst eines Spiralschlauches von 100 bis 150 mm Durchmesser mit starkem Wasserstrahl nachgeholfen, wodurch einer Verstopfung des unteren Schieberstutzens vorgebeugt ist.

Sollen die bei direkter Kochung im unteren Kocherhals durch die Laugenverdünnung sich absetzenden Kalkausscheidungen, Sand und schwere Teile sich nicht dem ganzen Stoff in der Stoffgrube mitteilen, was bei besserem Zellstoff vermieden werden muss, so ist ein gelochter Bleiboden anzuordnen, unter dem die Dampfeinströmung erfolgt und die schweren Verunreinigungen und Monosulfitausscheidungen liegen bleiben.

Ist der Stoffschieber über diesem Bleiboden montiert, so vermag auch der stärkste Wasserstrahl die abgesetzten schweren Teile unter dem falschen Boden nicht aufzuwirbeln, und der Stoff wird so vor Verunreinigungen geschützt.

Den Vorteil der Vermeidung von Verunreinigung des Stoffes entbehren die Einrichtungen amerikanischen Ursprunges, bei denen die unteren Kocherhälse, seitlich gekrümmt und verlängert, in Verbindung mit einem in Scharnierbändern gelagerten und aufhebbaren Kocherdeckel die nasse automatische Entleerung ebenfalls gestatten.

Diese skizzierte amerikanische Entleerung geht sehr schnell; man hat es dann aber mit einem unliebsam verschmutzten, geringwertigeren Stoffe zu tun."

Die beschriebenen Schnellentleerungen dürften sich übrigens nicht für Stoff aus geschnittenen Holzscheiben eignen.

Gut gekochter und im Kocher gewaschener Stoff aus Scheibenholz erscheint in hellgelben weichen Brocken, die zwar noch alle Einzelheiten des Holzgewebes zeigen, aber sich leicht mit den Fingern zerdrücken und in einzelne Zellen zerpflücken und auflösen lassen. Aeste und harzige Holzstücke erweisen sich als hart, braun und gegen mechanische Angriffe ziemlich wiederstandsfähig.

Mitscherlich wählte, wie schon erwähnt, die veralteten, von den Papiermachern aufgegebenen Stampfwerke* zum Zerquetschen der gekochten Holzscheiben. Die Stampfhämmer schlugen in einem Stampftroge in die erweichte Masse hinein, aber nicht auf den Boden auf, so dass hart gebliebene Aeste nicht zertrümmert, sondern nur von den weichgekochten Holzteilen abgesondert und auf die Trogböden heruntergedrückt wurden. Der Stoff wurde in dem (auf 15 m Länge etwa 0,6 m) geneigten Troge durch die nacheinander niederfallenden Hämmer vom Anfang der Rinne nach dem Ende derselben geschoben und allmählich durch mehrere Wasserstrahlen befeuchtet, so dass schliesslich am Ende ein dicker Stoffbrei anlangte. Dieser wurde durch einen Elevator auf Schwemmrinnen gehoben, die, nach Art der bekannten Sandfänge mit Rosten und ausserdem mit vertieften Kästen versehen, gut geeignet sind, niederfallende Aeste und mineralische schwere Teile aus dem Stoff abzusondern und fest-

* Die Stampfwerke Mitscherlichs sind heute wohl aus den Sulfitfabriken ganz verschwunden, da sie wenig leistungsfähig sind, viel Kraft brauchen, den Stoff verschmutzen, viel Raum beanspruchen und grosse Anlage- und Betriebskosten verursachen. 50 bis 60 Stampfhämmer arbeiteten gewöhnlich in einem 12,5—15 m langen Stampftroge. Näheres hierüber mit Abbildungen findet sich in M. Schuberts Zellulosefabrikation, III. Auflage 1906, S. 188/191, und Hofmanns Handbuch, II Auflage, S. 1579.

Digitized by Google

zuhalten. Der sich absondernde gute Faserstoff schwimmt darüber hinweg. Leichte, grobe, mitschwimmende Teile wurden durch ein grosses geschlitztes Kupferblechsieb (einen grossen Knotenfänger) mit schaukelnder Bewegung zurückgehalten. Die Stampfen, Sandfang, Absitzkästen und Knotenfänger waren natürlich periodisch zu reinigen. Der sehr dünnflüssige, scheinbar reine Zellstoff wurde nun in einem Zylinder, welcher mit feinem Haargewebe bespannt war, entwässert, fiel auf den Pressfilz einer Entwässerungsmaschine sehr primitiver Bauart* mit nur einer Nasspresse und wurde als feuchter Brockenstoff in Säcke verpackt und an die Papierfabrikanten versandt.

Die meisten Mitscherlich-Sulfitfabriken Deutschlands und des Auslandes haben dieses Zerfaserungs-, Waschungs- und Reinigungsverfahren bis gegen das Ende der 1880er Jahre benutzt, da die Kombination dieser für die Papierindustrie keineswegs neuen Einrichtung für die ersten Anfänge zum Ziele führten.

Verfasser stellte die Leistung einer 56 hämmrigen Stampfe pro Stunde auf 120—130 kg lufttrockenen Stoff fest. Das dabei tätige oszillierende Sortiersieb hatte 7 qm Grösse. Die Weisse des zu Zeitungsdruckpapier damals (1886—1888) schon ungebleicht verwendeten Stoffes wurde durch Zufügen von etwa 20 bis 25 l frischer Kochlösung und $^3/_4$ bis $1^1/_2$ l Salzsäure pro 100 kg lufttr. Stoff in dieser alten Wascherei nach Bedarf gehoben.

Abnehmer, die höhere Ansprüche an die Splitterfreiheit und Reinheit des Stoffes stellten, waren wenig mit dem in linsenähnlich bis brockig ausfallenden, in Säcke gestampften Stoff zufrieden, was demjenigen erklärlich erscheint, welcher mit diesen Einrichtungen gearbeitet hat.

Wie schon gesagt, haben Ritter und Kellner diese Methode nie angewendet, sie schlossen sich der von den Natronfabrikanten durchgeführten älteren Arbeitsweise mit Holländern etc. an.

Die Quirle (auch Separatoren genannt)*.

C. Kleine, Direktor der Sulfit-Zellulosefabrik in Hann.-Münden, hatte im praktischen Betriebe die Nachteile und Uebelstände des Arbeitens mit Stampfwerken erkannt und kam 1883/84 auf den Gedanken, die Zerfaserung der weichgekochten Holzstücke durch eine schnellrotierende Schlägerwelle, einen grossen Quirl, in geschlossenem Kasten zu bewirken. Ein durch den Werkführer Ph. Dietz nach Kleines Angaben ausgeführter Quirl brachte schon grosse Vorteile gegenüber den bis dahin angewendeten Stampfwerken. Kleine entschloss sich, seine Erfindung patentieren zu lassen, und er beauftragte den Verfasser dieses Werkes, im Frühjahr 1885 nach Hann.-Münden zu kommen, die Einrichtung weiter auszubilden und ein Patent zu nehmen; so kam das unten abgedruckte D. R.-P. Nr 36473 am 25. Juli 1885 zur Anmeldung. Die Ausgabe des Patentes verzögerte sich indes bis zum 21. August 1886, also bis nach dem Verfalltage der Zahlung des zweiten Patentjahres. Durch Versäumnis dieser Zahlung war dieses wertvolle Patent für die Patentinhaber leider unwiederbringlich verloren

Der Gedanke Kleines und die Patentschrift Nr. 36473, welche Allgemeineigentum nicht nur der Techniker Deutschlands, sondern auch der ganzen Welt geworden waren, trugen reiche Früchte. Viele folgende Patente, „Zerfaserung und Reinigung" von Zellstoffen betreffend, lassen sich unschwer auf dieses Patent von 1885 zurückführen.

* M. Schubert hat in III. Aufl., S. 196/7, diese wohl überall aufgegebene Einrichtung der Nachwelt aufbewahrt.

* Ueber die Erfindung und Einführung der Quirle in die Praxis der Sulfitzellstoffabrikation besteht bei den Fachschriftstellern der letzten Jahrzehnte ebensowenig Uebereinstimmung mit den zutreffenden Tatsachen, wie das bezüglich der Geschichte der Entwicklung der Sulfitstoffabrikation der Fall war. Verfasser ergänzt daher seine S. 1—48 dieses Kapitels gebrachte Geschichte über die Quirl-Erfindung und Einführung.

Digitized by Google

Der Quirl (Separator) verdankt also seine Existenz und erste Anwendung Herrn Direktor C. Kleine in Hann.-Münden.

Diese Tatsache wird nicht dadurch geändert, dass der Werkführer Ph. Dietz nach Wechsel seines Wirkungskreises die Kleinesche Erfindung und das frühere Kleine-Kirchnersche Patent zu seinem und der Industrie Nutzen ausbeutete. Dass er und Andere neue Patente nahmen, die auf dem D. R.-P. Nr. 36473 basierten, das ist nach den geschilderten Umständen ja loyal. Nicht richtig aber ist es, die Erfindung und deren erste Einführung Dietz oder anderen zuzuschreiben.

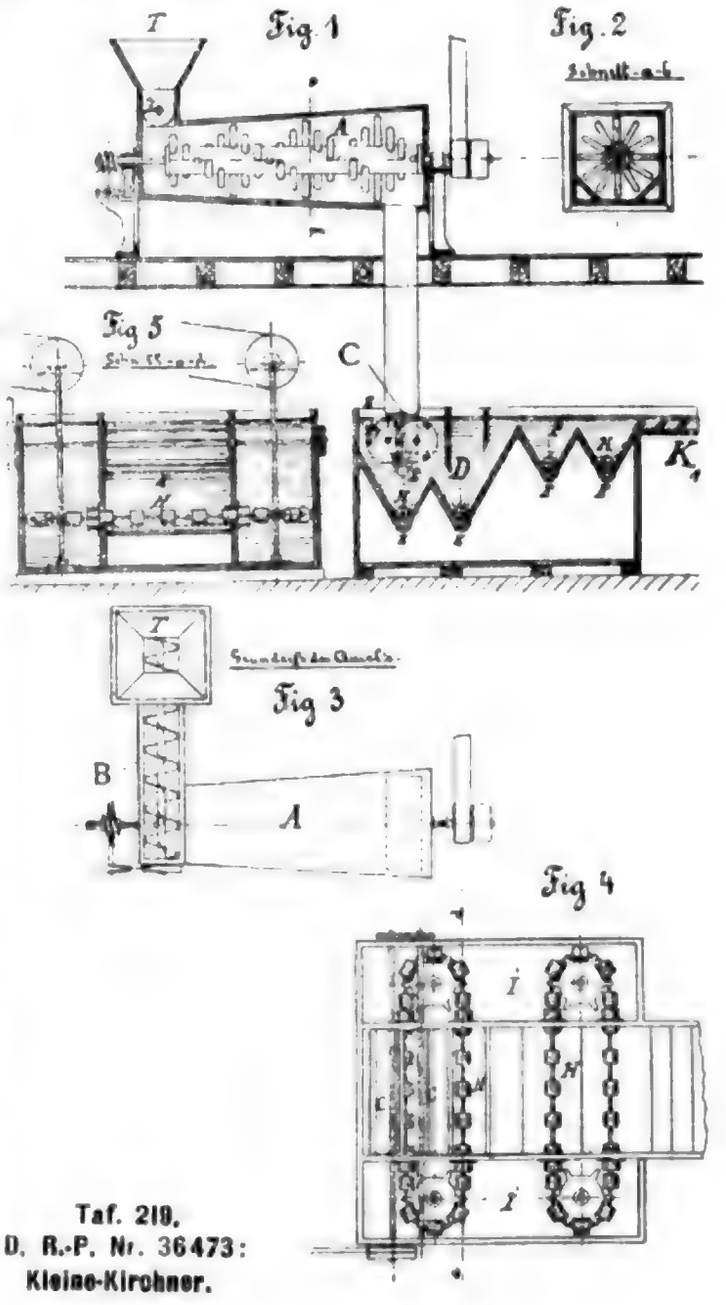
Es mag das D. R.-P. Nr. 36473, Klasse 55, vom 25. 7. 1885 hier wörtlich Platz finden:

C. Kleine in Hannöv.-Münden und Ernst Kirchner in Frankfurt a. M.

Verfahren und Vorrichtung zum Zerfasern und Reinigen von Zellstoffen.

In der Zellstofffabrikation verfolgt man bei dem Zerfaserungs- und Reinigungsprozess das nach Erfahrung der Erfinder unvollkommene Prinzip, die gekochten Materialien nach einer Abwaschung oder Auslaugung im Kocher oder in besonderen Auslaugeeinrichtungen mittelst Holländer, Stampfwerke, Kollergänge, Raffineuren usw. in beliebige Form zu zerschlagen, zu zerdrücken oder zu vermahlen, darauf oder dabei zu waschen und dann die meist in viele Stücke und Splitter verarbeiteten Unreinigkeiten, die zumeist von Aesten, Knoten, mineralischen Unreinigkeiten usw. herrühren, durch Sandfänge, Knotensiebe oder Sortiermaschinen überhaupt zu beseitigen.

Nach vorliegender Erfindung werden die gekochten, oberflächlich im Kocher oder in besonderen Auslaugereien gewaschenen Zellstoffe in abgetropftem, feuchtem oder durch Zufügung von Wasser mässig nassem Zustande durch Trichter T (Fig. 1 und 3, Taf. 219) und Schnecke B einem circa 300 Umdrehungen pro Minute machenden, nach hinten sich vergrössernden Quirl A zugeführt. Der Quirl dreht sich in einem sich ebenso wie der Quirl nach hinten erweiternden, ganz geschlossenen Kasten von quadratischem Querschnitt. Die Ecken dieses Kastens sind zu zweien nach unten der ganzen Länge nach ausgefüllt, zu zweien nach oben offen, so dass aus der unteren Hälfte des Kastens statt eines halben Quadrates ein halbes reguläres Achteck wird (s. Fig. 2).



Taf. 219.
D. R.-P. Nr. 36473:
Kleine-Kirchner.

** Die ursprüngliche Absicht des Patents, dem Erfinder Schutz für seine geistige Leistung zu gewähren, wurde nicht nur in diesem, sondern in vielen ähnlich beklagenswerten Fällen durch die (auch die Staatseinnahme der Patentgebühren nicht sichernde) ältere Bestimmung vereitelt, nach der der Patentinhaber wegen Zahlung der Gebühren nicht (wie es heute ja geschieht) gemahnt wurde, sondern ihm einfach 8 Tage nach versäumter Zahlung angezeigt wurde, dass das Patent verfallen war.

Digitized by Google

Die Zacken oder Arme des Quirls stehen schraubenförmig auf der Achse desselben.

Der durch T und B regelmässig zugeführte feuchte oder mässig nasse Stoff wird nun, soweit er vollkommen weich gekocht ist, von den Armen des Quirls in Flocken oder steifen Brei zerschlagen, wobei unvollkommen gekochte und harte Teile vollständig von guten Fasern entschält, im übrigen aber ganz erhalten bleiben. Die schraubenförmige Anordnung der Arme und die Erweiterung des Kastens nach hinten bewirken eine allmähliche Bewegung des durch B zugeführten Stoffes nach der am weitesten Teile des Kastens angebrachten Oeffnung, wo der gute Stoff mit den Unreinigkeiten zusammen den Quirl verlässt, um, wie auf der Zeichnung ersichtlich, durch ein Abfallrohr oder bei anderer Anordnung durch eine besondere Transporteinrichtung in die Wasch- und Reinigungseinrichtung zu gelangen.

Diese Einrichtung ist ein Rinnensystem, welches das Weiter- und Fertigzerfasern des Stoffes, das Absetzen und Entfernen schwerer, grober und leichter, obenauf schwimmender Unreinigkeiten, sowie das vollkommene Waschen des Stoffes kontinuierlich und selbsttätig besorgt.

Der vom Quirl A kommende feuchtflockige oder dickbreiige Stoff wird durch reichliches Wasser aus den oberen Spritzrohren E (Taf 219, Fig. 1 der S. 485) verdünnt und durch ein unter Wasser gehendes Rührwerk C (Fig. 1 und 4) weiter zerfasert, wobei die groben Unreinigkeiten ganz erhalten bleiben. Letztere Teile sinken in den tiefen Rinnen D zu Boden und werden durch das mittelst der unteren Spritzröhren E eintretende Wasser, d. h. durch Wasserauftrieb von etwa noch anhängenden guten Fasern befreit und selbst durch die kettenpumpenähnlichen Mechanismen H (Fig. 1, 4 und 5) in die Seitenkästen I (Fig. 4 und 5) entfernt; schwimmende, leichte Unreinigkeiten werden durch die Schaumbretter bei D zurückgehalten; etwa durch die Strömung und Bewegung der Flüssigkeit mitgerissene schwere Teile setzen sich wieder, durch weiteres, durch untere Spritzrohre E zutretendes Wasser bespült, in den Rinnen F ab, von wo sie in gleicher Weise entfernt werden.

Der nunmehr sehr wässerige Stoff passiert einen Sandfang K_1 (Taf. 220) bekann-

Fig. 1

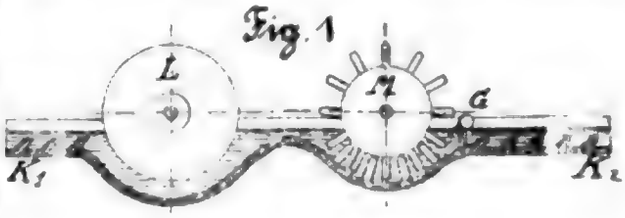
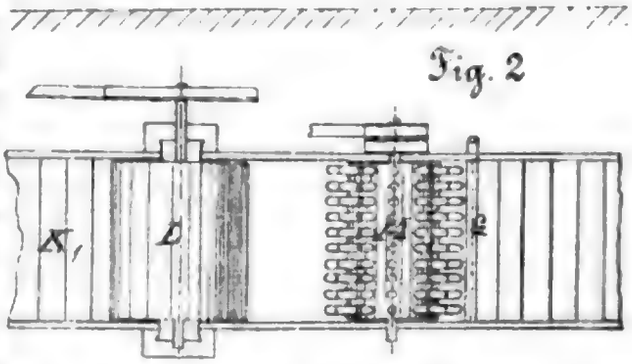


Fig. 2

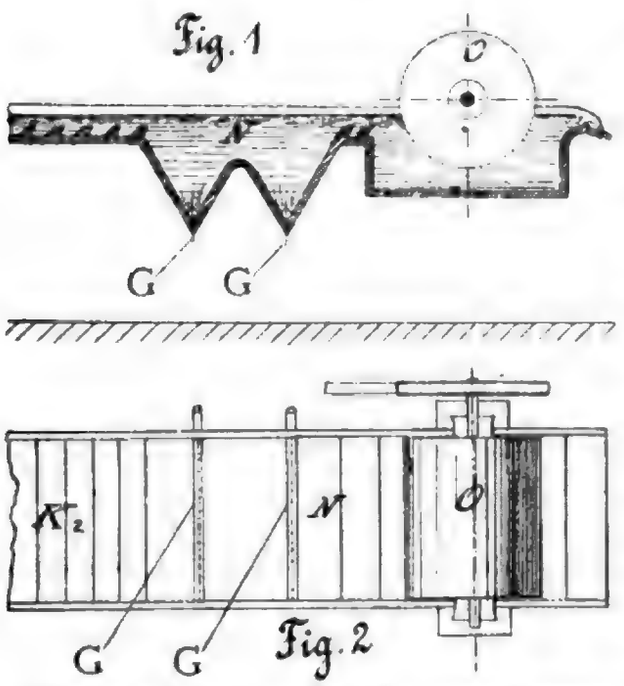


Taf. 220. D. R.-P. Nr. 36473: Kleine-Kirchner.

ter Konstruktion, wird dann durch eine oder mehrere Waschtrommeln L, die direkt in Vertiefungen der Rinne angeordnet sind, energisch gewaschen und verdickt, und passiert schliesslich eine mässig schnell rotierende Rechenwalze M mit Grundrechen, um vollständig zerschlagen oder in einzelne Fasern aufgelöst zu werden. Diese Walze M besitzt 12 oder mehr Reihen Holz- oder Metalldaumen; jede Daumenreihe ist in einer Schraubenlinie im Walzenmantel befestigt und sind die Zwischenräume zwischen den einzelnen Daumen um etwa 2 mm weiter als die Dicke der Daumen der in einer Vertiefung rechtwinklig zu den Rinnenseitenwänden angeordneten Daumenreihen des vier- oder mehrfachen Grundrechens. Die Querschnitte der Daumen selbst werden je nach dem Rohstoff rund oder kantig geformt.

Nach Austritt hinter der Rechenwalze wird der Stoff abermals durch das obere Spritzrohr G stark verdünnt, passiert wieder einen Sandfang K_2 (Taf. 221) und

Digitized by Google



Taf. 221. D. R.-P. Nr. 36473: Kleine-Kirchner.

dann mehrere Rinnen N, wo durch die unteren Spritzrohre G neues Wasser zutritt, was bewirkt, dass etwa noch vorhandene losgeschlagene und weitergespülte schwere Teile dem Wasserauftrieb entgegen sich in den Rinnen N niedersenken, während die guten Stofffasern weiter fliessen, nochmal einen Sandfang zwischen O und N passieren, durch eine oder mehrere Waschtrommeln bei O zum zweiten Male energisch gewaschen werden und schliesslich auf die Stoffpresse oder in die Absetzkästen oder Bleichholländer gelangen.

Patentanspruch:

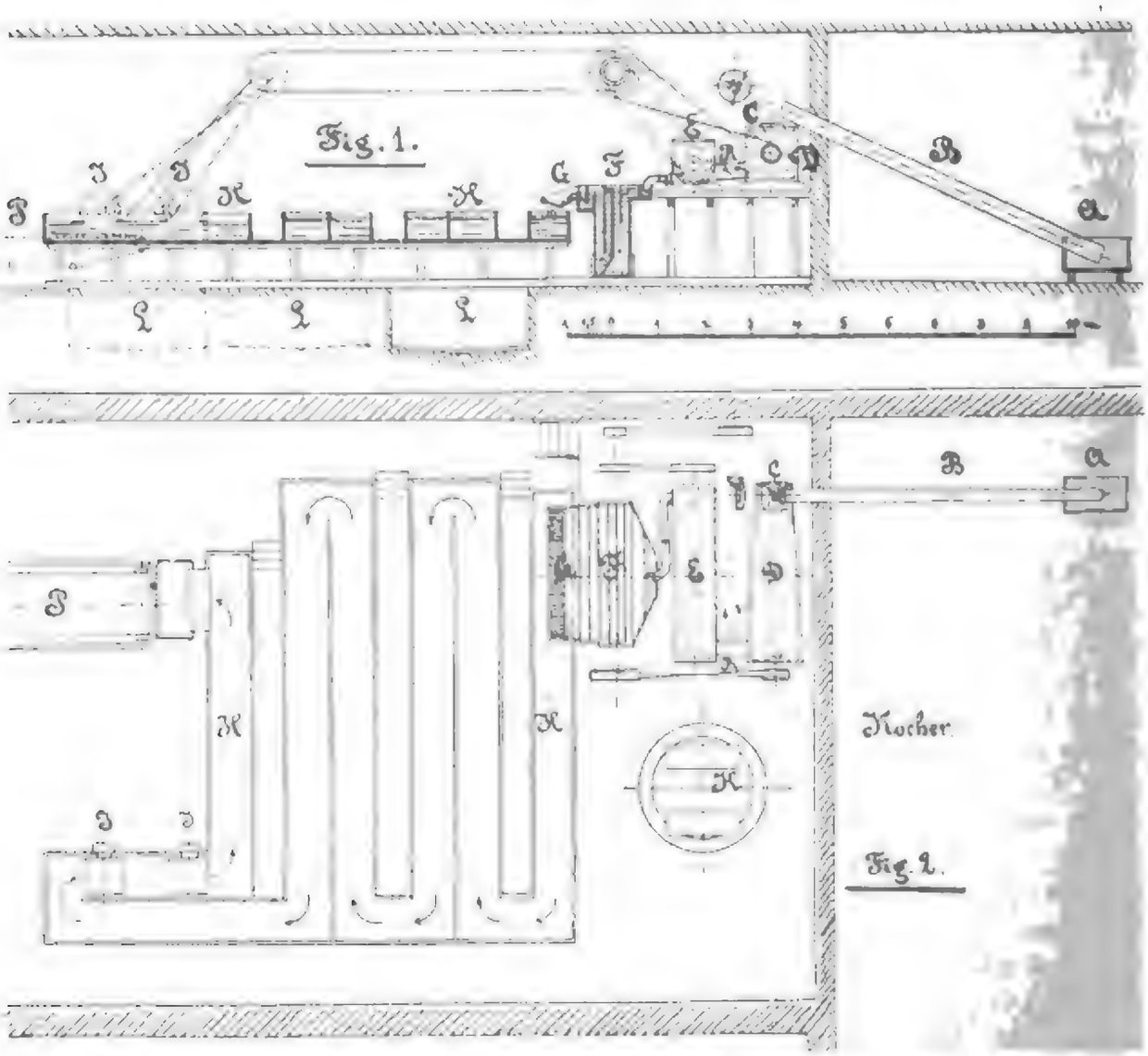
Das Verfahren, gekochte Zellstoffe durch einen schnellrotierenden Quirl in geschlossenem Kasten zu Flocken oder dickem Brei vorzuzerfasern bei Ganzerhaltung der groben Unreinigkeiten und mangelhaft gekochter Teile, Weiterzerfaserung durch ein unter Wasser rotierendes Rührwerk, Reinigung des Stoffes durch Wasserauftrieb mittelst in den Rinnenvertiefungen angebrachter Spritzröhren, dabei kontinuierliche Entfernung der ganz erhaltenen Teile in vom Stofflauf getrennte Seitenkästen, Auswaschen des Stoffes durch im Stofflauf angebrachte Waschtrommeln, Fertigzerfasern des Stoffes durch Rechenwalze und Grundrechen, Verdünnen und nochmalige Reinigung durch Wasserauftrieb, schliesslich nochmalige Auswaschung durch Waschtrommeln im Stofflauf.

Verfasser hatte 3 volle Jahre (1887/89) eine zunächst nach Mitscherlichschem Verfahren arbeitende Anlage zu leiten und musste dabei erfahren, dass die Reinheit des mit aller Sorgfalt hergestellten Stoffes zu wünschen übrig liess, dass überhaupt die Zerfaserungs- und Reinigungs-Einrichtungen die oben erwähnten Uebelstände aufwiesen. Besonders störend war, dass der erzielte Brockenstoff nicht die ihm anhaftenden Fehler erkennen liess. Es wurde nun beschlossen, die Anlage umzubauen; sie nahm nach des Verfassers Plänen die auf Taf. 222, S. 488 skizzierte Gestalt an und kam Ende 1888 in sogleich sehr befriedigenden Betrieb.

Die aus den Kochern kommenden feuchten Brocken werden durch einen Mann in den Kasten A geschaufelt. Eine aus Holz gebaute eingängige Schnecke B von 350 mm äusserem Durchmesser und 220 mm Steigung befördert die Brocken in den Trichter C des Trockenquirls D; der Quirlkasten bildet eine abgestumpfte Pyramide bei C 700 mm □ l, hinten 1100 mm □ l, die unteren Ecken sind zu einem regulären, halben achteckigen Querschnitt durch Bretteinsätze umgestaltet. Der Quirl besteht bei 3500 mm Kasten- und Achsenlänge aus einer Holzwelle von 280 mm Durchmesser, in der 117 Schläger aus Eschenholz (45 mm □) mit gebrochenen Ecken und abgerundeten Enden in zweigängigen Schraubenlinien mit 600 mm Steigung solid befestigt sind. Die Längen dieser Schläger nehmen von vorne nach hinten so zu, dass sie sämtlich 50 mm vom Boden und den Seitenwänden entfernt stehen und ein Zerschlagen der Aeste ausgeschlossen ist. Zunächst war die Drehung des Quirls so gewählt, dass die spiralige Stellung der Schläger den zu Flocken zerschlagenen Stoff von C nach hinten schob; da aber aber auch die Erweiterung ein Drängen des Stoffes nach hinten unterstützte, so war die Zerfaserung nicht ganz genügend. Eine durchgreifende

Digitized by Google

Verbesserung wurde durch Entgegengesetzt drehen, also nach Rückwärtswirken der Quirlspiralen erreicht. Bei 250 Umdrehungen des Quirls pro Minute werden selbst harte, aber gut gekochte Stoffe unter vollständiger Abschälung des guten Stoffes von den harten Aesten vorzüglich aufgelöst. In der Uebergangsrinne R vom Trockenquirl D nach dem Nassquirl E findet eine starke Verdünnung des flockigen Stoffes statt; der Nassquirl hat die Aufgabe, den dünnen Stoff gut durchzurühren und die Aeste von anhängendem guten Stoff zu befreien. Der Kasten ist von etwa gleicher Länge; der Haupt-Querschnitt ist 800 mm □ l, indessen ist der untere Boden durch Einsatzbretter halbzylindrisch gestaltet. Die Holzwelle hat 250 mm Durchmesser und besitzt 132 Kiefernholz-Schläger 4 cm □ mit abgerundeten Ecken in viergängigen Spiralen von 1200 mm Ganghöhe angeordnet, die den Stoff vom Eintritt bei R nach dem Auslauf drängt Die Schlägerwelle macht etwa 75 Umdrehungen pro Minute. Der dünnflüssige Stoff wird 25 cm hoch im Kasten gestaut und gelangt durch ein Ueberführrohr in den Astfänger F, in welchem durch zwei starke Spritzrohre weitere Mengen Waschwasser zugeführt werden. Die schweren Aeste fallen dem auftreibenden Spritzwasser entgegen in den zwei Abteilungen von F rechts und links (Fig. 1) zu Boden, wo sie beim Reinigen der Wascherei durch seitliche untere Oeffnungen nach Abschrauben der Deckel entfernt werden. Im Wasser schwebende und schwimmende leichte Holzbrocken, die



Taf 222. Quirl-Anlage 1888 nach des Verfassers Plänen. Fig. 1 Aufriss, Fig. 2 Grundriss.

Digitized by Google

bei Verarbeitung trockenen Scheibenholzes vorkommen, werden durch ein Messingdraht-Gitter G abgefangen und von Zeit zu Zeit entfernt. Aehnliche Auftriebeinrichtungen, wie sie Kirchner 1888 (Taf. 222, F) einbaute, finden sich auch auf den Plänen in C. Hofmanns Handbuch S. 1581/2, Fig. 1590 und 1592.

Der von Unreinigkeiten, feinen Aestchen etc. immer noch nicht vollständig befreite Stoff fällt von G in eine 50–60 m lange Schwemmrinne H, 900 mm l. breit, 50 mm l. tief, mit (nicht eingezeichnetem) Bodenrost ////////// und 18 vertieften Fangkasten. Kurz vor Uebergang des dünnen Stoffes auf eine Langsiebpappenmaschine wird das überschüssige Wasser durch 2 Waschtrommeln, 900 mm Durchmesser, 850 mm breit, ausgewaschen. Dieses Waschwasser wird durch eine rotierende Flügelpumpe (System Naeher) bei R wieder als Verdünnungswasser mitverwendet.

Die Pappenmaschine hat ein etwa 8 m langes Sieb, zwei Sauger, eine Gautsche, eine Nasspresse, hinter der auf dem Nassfilz direkt die feuchten Zellstoffrollen (für eigenen Bedarf) um eine zylindrische Stange mit Stabbeilage gewickelt werden. Nach Herausziehen der Stabbeilage lässt sich die Rollstange bequem aus der feuchten Rolle ziehen. Für den Verkauf bestimmter Stoff wird auf einem gewöhnlichen Zylinder-Trockenapparat getrocknet, gelocht, in Rollen gebracht und verpackt.

Verfasser arbeitete mit dieser Anlage 13½ Monate (bis zu seinem Austritt aus der betreffenden Fabrik) sehr vorteilhaft und ohne geringsten Anstand.

Der in beschriebener Weise ohne Knotenfänger durch Quirlen, Entästen und Schwemmen gewonnene Stoff war ungleich besser aufgeschlossen als früher, splitterfrei und sehr rein, so dass er zur direkten Verwendung zu Druck- und Mittelpapieren vorzüglich geeignet war.

Fig. 1 zeigt noch drei Absitzgruben L, welche den unreinen Stoff der Schwemmrinnen aufnahmen. Von Zeit zu Zeit wurde der Stoff dieser Gruben ausgeworfen und mit den Aesten aus F auf einem Kollergang K zu II b- und III-Stoff aufgeschlossen.

Die Einrichtung hatte nur 120—130 kg tr. ged. Stoff pro Stunde zur Verfügung; es stellte sich aber gleich heraus, dass sie zur Verarbeitung des doppelten bis dreifachen Quantums ausreichend gewesen wäre

Der Kraftbedarf dieser Anlage stellt sich bei der geringen Leistung etwa wie folgt: Schnecke 1 PS, Trockenquirl 11 PS, Nassquirl 2 bis 3 PS, zwei Waschtrommeln mit Vorgelege 1 PS, zusammen 15 bis 16 PS.

Der Wasserverbrauch betrug etwa 50 cbm pro Stunde oder für 125 kg tr. ged. Stoff, d. h. 400 l auf 1 kg Stoff, wovon auf 1 kg Stoff etwa 130 l wiederbenutztes, 270 l Frischwasser zu rechnen sind.

Da in den 900 mm breiten, 500 mm tiefen Rinnen, für den oberen Rand 50 mm, für den unteren Rost 150 mm, zusammen 200 mm abgehen, so haben wir $0{,}3 \times 0{,}9 = 0{,}27$ qm Durchlaufsquerschnitt, und da pro Min. 2 kg Stoff geschwemmt werden, so passieren in 1 Min. 800 l = 0,8 cbm. Die durchschnittliche Geschwindigkeit pro Minute stellt sich auf $\frac{0{,}800}{0{,}27} \cong 3$ m oder pro Sekunde auf $\frac{3000}{60} = 50$ mm.

Bei doppelter und dreifacher Leistung der Anlage und gleicher Verdünnung würde sich diese Geschwindigkeit auf 100 bis 150 mm/sek stellen.

Es ist einleuchtend, dass von dieser Laufgeschwindigkeit des Stoffwassers in den Schwemmrinnen die Reinheit des schliesslich an der Pappenmaschine anlangenden wässerigen Stoffes abhängt.

Die Geschwindigkeit lässt sich indes bei grösserer Leistung durch entsprechende Verbreiterung der Schwemmrinnen auch wieder reduzieren.

Dem Verfasser war es damals möglich, die Vorteile der Quirl- gegen die Stampfarbeit nach je einem ganzen Jahresdurchschnitte festzustellen. Die Resultate seiner Feststellungen folgen auf nächster Seite 490.

Digitized by Google

Betriebsjahr	I mit Stampfen,	II mit Quirl,
Aesteaushacken aus den Scheiben	Sägespäne mitgekocht weniger sorgsam, Aeste wurden verbrannt.	Sägespäne mit- u. Aeste separat gekocht sehr sorgsam, Aeste zu III a-Stoff separat gekocht.
Kochen	Nicht immer ganz guter Ausfall.	Immer guter Ausfall!
Verbrauch an Rohholz auf 100 kg Stoff in rm	0,62 rm,	0,61 rm,
Ausfall: Guter Zellstoff (I u. IIa)	82 pCt.,	87 pCt.,
IIb-Zellstoff	13 „	4 „
III-Zellstoff	5 „	9 „
Anzahl Kochungen	62	70 (davon 4 mit Aesten)
Arbeitsstunden	5500	5600
Produktion	617 t	698 t

Durch die Quirle war die Qualität des ganzen Stoffes zunächst ganz wesentlich gegen früher (mit Stampfen) verbessert. IIb und III war 5 pCt. weniger, I-Stoff 5 pCt. mehr geworden; die Vermehrung des III-Stoffes und der Gesamt-Ausbeute des Holzes erklärt sich aus der Mitkochung sämtlicher aus den Scheiben gehackten Aeste in besonderen Kochungen des II. Betriebsjahres.

Bei der beschriebenen Anlage wurde ein ganz splitterfreier, reiner Ia-Stoff auf die Entwässerungsmaschine gebracht und zwar ohne Anwendung eines Sortierers oder eines Reinigers, wodurch natürlich ein billiger Betrieb und eine vereinfachte Fabrikation bei über 3000 kg Tagesleistung erzielt wurde.

Diesen Vorteil kann man aber nur bei durchgehend wirklich gut gekochten Stoffen und bei langen, dabei entsprechend dimensionierten Schwemmrinnen erreichen. Letztere nehmen bei grosser Tagesproduktion derartige Breiten an, dass sich die Einschaltung einer Sortierung doch empfiehlt.

Inzwischen war nun der frühere Werkführer Ph. Dietz nach Cöthen gegangen und hat, wie er schreibt*, den Quirl unter dem Namen „Separator“ mit dem Ingenieur Rudolf Wagner 1887—1888 verbessert. Unter seiner Leitung seien die ersten Quirle von der Firma Wagner & Co. gebaut und in vielen Fabriken unter seiner Aufsicht montiert und in Betrieb gesetzt worden.

Nach C. Hofmanns Handbuch der Papierfabrikation* hatte die Maschinenfabrik Aktien-Gesellschaft vorm. Wagner & Co. in Cöthen bis 1894 etwa 50 Sulfitstoffabriken mit einer Aufbereitungs-Einrichtung, welche an genannter Stelle durch Wort und Bild beschrieben ist, versehen, die lange geheim gehalten wurde.

Dietz und Wagner ordneten nach dem Text zwei Quirle in geschlossenen, runden, schwach kegelförmigen, hölzernen Trommeln an, welche je etwa 5 m lang und von 1 m mittlerem Durchmesser waren. Die Quirle bestehen wie der Kleinesche** aus einer starken Holzwelle mit einer grossen Zahl spiralig stehender Knüppel, welche bis nahe an den Mantel der Trommeln reichen. Der erste etwa 60 cm über dem zweiten angeordnete Quirl macht 80 bis 100 (?) Umdrehungen, der zweite tieferstehende macht etwa 160 (?) Umdrehungen in der Minute.† Dem oberen Quirl wird der kochfeuchte Stoff aus gehacktem Holze durch einen Elevator an

* Lt. Brief vom 18. Oktober 1899 (im Besitze des Verfassers).

* II. Auflage, S. 1583.

** Die Cellulosefabrikation. M. Schubert. III. Aufl. S. 198/99.

† Diese Angaben stammen von M. Schubert, scheinen mir aber nicht richtig. — Uebrigens stehen nach Fig. 1595 (S. 1584) des C. Hofmannschen Handbuches die Prügel nicht senkrecht, sondern schief zur Achse; auch ist der zweite Quirl zylindrisch gezeichnet und nicht kegelförmig, wie es im Texte heisst.

Digitized by Google

einem Ende zugeführt; derselbe wird mit wenig Wasser gleich nach Eintritt gefeuchtet, an die Wände geschlagen und allmählich nach dem anderen weiteren Ende getrieben. Der Stoff fällt durch eine Uebergangsrinne mit noch mehr Wasser verdünnt in den unteren Quirl, passiert denselben unter weiterer Zerfaserung und gelangt stark verdünnt auf eine Schwemmrinne, wo sich in den Fangrosten und in besonders angeordneten vertieften Fangkästen Aeste und schwere Unreinheiten niederlegen. Eine Reihe Splitterfänger sorgt für Sonderung des Ia-Stoffes vom groben und eine weitere Reihe Waschtrommeln entwässert den ersteren.

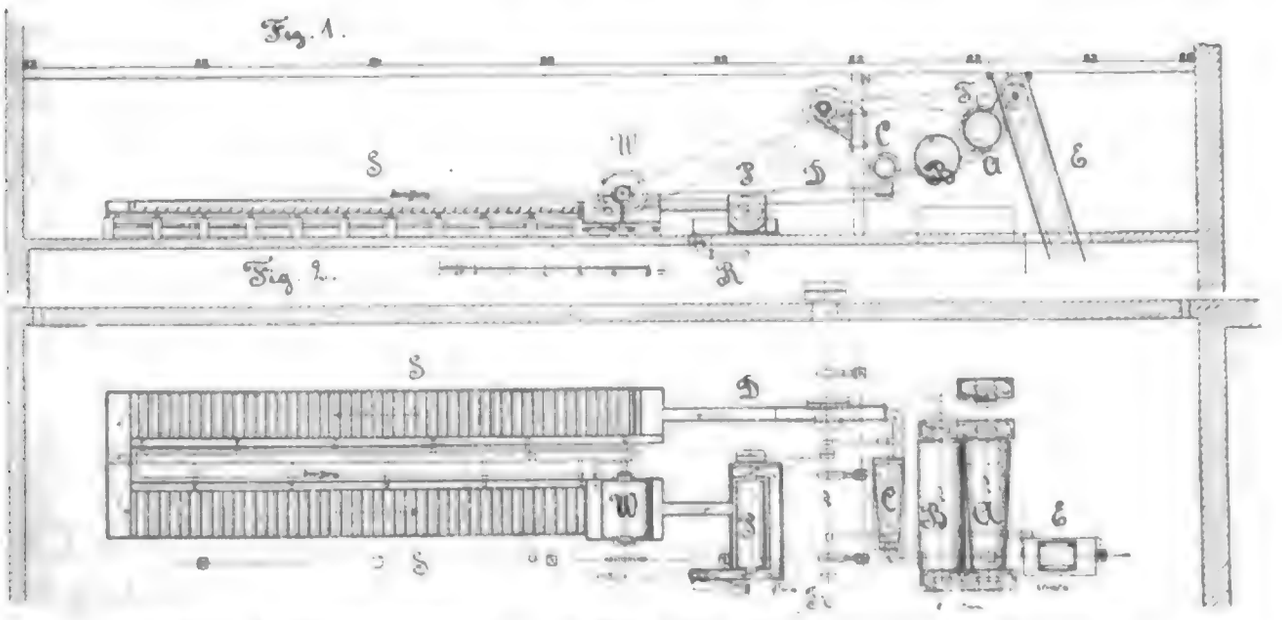
Die Leistung einer solchen Anlage mit zwei Quirlen wird auf 12 t tr. Zellstoff in 24 Stunden angegeben; soll mehr Stoff erzeugt werden, so wird die Anlage von zwei oder mehr solcher Einrichtungen nebeneinander empfohlen. Die zwei Quirle, wie sie auch der Verfasser anordnete, sind bei der Wagnerschen Anlage in runden Holztrommeln eingeschlossen.

Ph. Dietz hat noch 1891 das D R.-P. Nr. 67197 selbständig genommen; er vereinigte nach diesem in einer runden Quirltrommel aus Holz, deren innerer Hohlraum mit Gummifilzbekleidung nachgiebig gepolstert war, die feuchte oder trockene Behandlung im engen Teil mit der nassen oder wässerigen im weiten Teile der Quirltrommel. Von einer praktischen Verwertung dieses letzten Patentes ist dem Verfasser nichts bekannt geworden.

Direktor Engelmayer, bekannt durch sein Wirken in den Sulfitzellstofffabriken Kehl a. Rh., Aschaffenburg und Stockstadt a. M., benutzt zur Zerfaserung des Zellstoffes ebenfalls den beschriebenen ähnliche Quirle. Die Neuheit des „Systems Engelmayer" kann sich demnach nur auf die Entharzung des dünnflüssigen Stoffes und auf eine Stoffquetsche beziehen, auf welche Einrichtungen weiter unten kurz zurückgekommen werden soll.

G. Türk-Karlsruhe baute 1904 eine Aufbereitungseinrichtung nach beigegebener Tafel 223 ebenfalls mit 2 Quirlen in einer kegelförmigen Trommel von 3,6 m Länge und 1 bis 1,2 m l. Durchmesser und einer zylindrischen Trommel von 3,6 m Länge und 1,2 m l. Durchmesser.

Der obere kegelförmige Trockenquirl A, von einem Elevator E durch Trichter T mit feuchtem Stoffe gespeist, schält bei etwa 250 Umdrehungen pro Minute die gut durchgekochten Fasern von den Aesten und dem ungaren Holze rein ab, ohne von den hartgebliebenen Teilen (Aesten oder Knoten) braun gebliebene Fasern abzutrennen. In einem zweiten Nassquirl B wird die Zerteilung der Stofffasern voll-



Taf. 223. Sulfitstoff-Aufbereitung. G. Türk 1904. Fig. 1 Aufriss, Fig. 2 Grundriss.

Digitized by Google

endet und eine starke Verdünnung mit Wasser bewirkt. Der verdünnte Stoff passiert dann eine Asttrommel C, welche Aeste, hartgebliebenes Holz und sonstige grössere Fremdkörper aus dem Stoff abscheidet. Diese Asttrommel besteht, wie Fig. 224 separat zeigt, aus

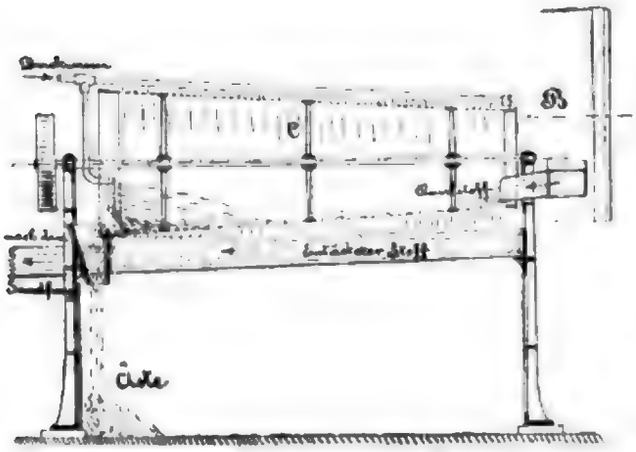


Fig. 224 Entästungstrommel für Sulfitstoff.

einem ca. 20 Umdrehungen in der Minute machenden Kegelstumpf von etwa 2,5 m Länge und 0,9 m mittl. Durchm. mit durchgehender Welle und Phosphorbronze-Blechmantel (2,5 mm dick) mit runden 5–8 mm Durchm. oder länglichen Löchern. Der dünnflüssige gute Stoff geht mit kleinen Splittern durch die Löcher, und die gröberen Teile, Aeste etc. rollen am weiteren Ende heraus, nachdem sie durch Spritzwasser noch tüchtig abgespült sind. Der dünne entästete Stoff wird durch Rinnen D dem Sandfang oder den Schwemmrinnen S zugeführt, wo ihm bei starker Verdünnung auch die feineren, spezifisch schwereren Splitter, Sand und andere Unreinigkeiten durch die Bodenrost-Bretter entzogen werden. Diese Sandfänge sollten nach Türk nur 1½ bis höchstens 2 m breit bei 20 bis 30 m Länge gebaut werden. Zu breite Sandfänge würden Veranlassung zum Absetzen auch guten Stoffes und zur Bildung ganzer Stoffinseln geben, wodurch die gute Wirkung des Sandfanges unmöglich würde. Die Schwemmrinnen arbeiten nach Türk um so sicherer, je niederer der freie Ueberlauf über den Rost der schrägen Bodenbretter ist. Wie aus Taf. 223, Fig. 2 ersichtlich, befinden sich neben den Schwemmrinnen Seitenkanäle, welche eine leichte und schnelle Reinigung der breiten Rinnen ermöglichen. Am Ende der zweiten Sandfangrinne S_1 des Planes befindet sich eine (oder mehrere) Waschtrommel W, welche den dünnen Stoff auf etwa 1 pCt. Stoffgehalt eindickt. Endlich wird der Stoff durch einen rotierenden Splitterfänger (Knotenfänger) P noch von feinen Splittern und darin schwebenden Unreinigkeiten befreit und fliesst durch eine Rohrleitung in die Bütten der Entwässerungsmaschinen ab, welche in der unteren Etage stehen.

Diese Türksche Anlage leistet nach der Erfahrung bei normaler Beanspruchung 10000 kg tr. ged. Sulfitstoff in 24 Stunden, wenn nötig auch 12–15000 kg.

Türk hat auch bei einer neuesten Aufbereitungsanlage das Zweiquirlsystem (wie Taf. 223) beibehalten. Die Quirle sind etwa ½ m länger, dafür aber ½₀ m kleiner im Durchmesser gebaut, der Trockenquirl macht 300, der Nassquirl 100 Umdrehungen pro Minute. Der verdünnte Quirlstoff des Nassquirls wird in einem grossen flachen Kasten weiter verdünnt und fliesst durch zwei Astfänger von ähnlicher Konstruktion, wie in Fig. 224 dargestellt. Die gelochten Blechtrommeln sind 2,5 m lang, haben 0,95 mittl. Durchmesser und machen 18 Umdrehungen pro Minute. Diese Einrichtung ist für 20 t tr. Stoff in 24 Stunden bestimmt.

Genannter Herr hatte Gelegenheit, den Kraftverbrauch zweier solcher Quirle mit Zubehör durch Indizierung der treibenden Dampfmaschine festzustellen; er fand, dass dieselben bei 20 t in 24 Stunden 40 PS zum Antriebe erforderten.

Robert Dietrich-Merseburg ist mit seinem Separator auf das Einquirl-System zurückgegangen und hat dasselbe durch patentierte Einrichtungen* wesentlich verbessert.

Am engen rechten Ende der Quirltrommel (Taf. 225, Fig. 1), wo der Stoff durch den Trichter bei a zugeführt wird, befindet

* D. R.-P. Nr. 97005, 97390 vom Jahre 1896 und andere.

Digitized by Google

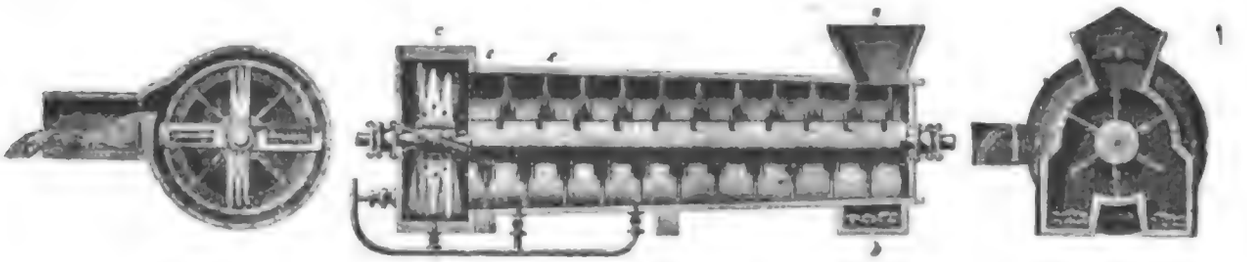


Fig. 3. *Fig. 1.* *Fig. 2.*

Taf. 225. R. Dietrichs Separator.
Fig. 1 Längsschnitt, Fig. 2 Schnitt nach a b, Fig 3 Schnitt nach c d

sich ein Patent-Steinfänger (Fig. 1 und 2), welcher schwere Beimengungen, die zufällig in den Stoff gerieten, auffängt und dem weiteren Durchgange durch den Quirl entzieht. Die Wippe im Fülltrichter (Fig. 2) lässt den Stoff mit den etwa darin befindlichen schweren Teilen nach rechts oder links neben die Quirlwelle in die Trommel fallen; schwere Steine, Bleistücke etc. finden dadurch Gelegenheit, sich in den kastenähnlichen Erweiterungen zu fangen und niederzulegen.

Der Stoff passiert nun zunächst die rechte, engere Hälfte des Quirls in kochfeuchtem Zustande und wird in der linken Hälfte durch Druckwasser mehr gefeuchtet. Für den Aufschluss besonders hart gekochten Stoffes ist bei e (Fig. 1) eine Messergarnitur nach Fig. 226 einschiebbar,

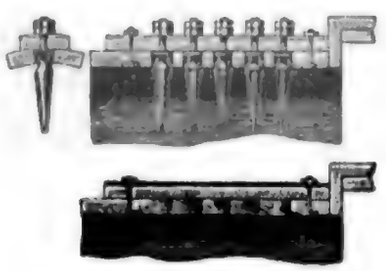


Fig. 226. Messergarnitur.

welche zur energischen Zerfaserung besonders beiträgt. Für weichere Stoffe kann diese Garnitur aus dem Trommelmantel herausgenommen und die Oeffnung blind verschraubt werden. Nach Durchgang durch die Quirltrommel wird der Stoff in dem angebauten zylindrischen Gehäuse G mittelst der Knetschnecke, welche Knethände und Knetarme (Taf. 227, Fig. 1 und 2) besitzt,

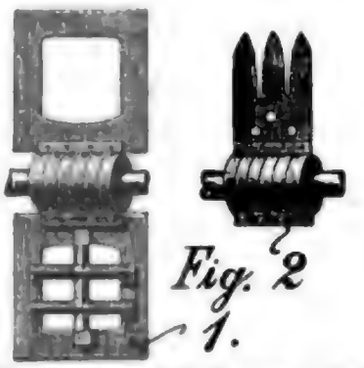


Fig. 2
1.

Taf. 227. Knetarm mit Knetrost, Knethand.

durchgearbeitet. Der Patentinhaber schreib über die Wirkung derselben:

„Die Knetschnecke ist es hauptsächlich, welche die günstigste Wirkung bei geringstem Kraftaufwand ergibt. Es folgt die Knethand, Fig. 2, Taf. 227, dem Knetarm (-rahmen), Fig. 1, derartig, dass der Knetarm 1 die Wände des zylindrischen Knetgehäuses bestreicht und den Stoff von den Wänden nach innen der Achse zu drückt, hingegen die Knethand 2 den Stoff wieder von innen nach aussen treibt, indem sie genau die Oeffnung des Knetarms deckt. Es tritt also eine Wechselwirkung, ein Hin- und Herschieben des Stoffes, bei jeder 90°-Drehung der Knetwelle ein, so dass bei jeder Drehung der Welle eine zweimalige Hin- und Herbewegung des Stoffes im Gehäuse sehr vollkommen bewirkt wird. Diese energische Arbeit im Knetgehäuse lässt einen zweiten Quirl überflüssig erscheinen, auch ist die frühere hohe Tourenzahl des ersten Trockenquirls bei meinem Separator auf 60–80 heruntergesetzt.

Durch die Fig. 3 Taf. 225, mitdargestellte stellbare Staujalousie kann der Stoff im Separator verschieden hoch gehalten werden. Bei hoher Anstauung ist die Zerfaserungsarbeit noch energischer als bei niederem Stoffstand. Die Wirkung der Knetschnecke kann endlich durch Anschrauben von Rosten (Gitterstäben) Taf. 227, Fig. 1 unten, an den Knetarmen weiter erhöht werden. Bei weichgekochtem Zellstoff kann von der Anbringung einer Messergarnitur bei ee, Taf 225, Fig 1 und 226, sowie von Anschrauben der Roste (Taf. 227, Fig. 1 unten) und von Stauen des Stoffes abgesehen werden."

Nach einem Brief der Holzstoff- und Papierfabriken A.-G. in Neustadt (Schwarzwald) vom 9. 5. 1900 brauchte der beschriebene Dietrichsche Separator bei 80 bis 90 minutlichen Umdrehungen nach genauen elektrischen Kraftmessungen mit Wasser gefüllt und mit hochgestellter Staujalousie 8 PS, mit Stoff und hochgestellter Staujalousie bis 20 PS, nach Herablassen der Jalousie 17 PS, bei ganz weich gekochtem Stoff 15 PS.

Dietrich fügt hinzu, dass 60 Umdrehungen pro Minute in Merseburg genügen und dass eine Leistung von 11000 kg trockener Zellulose in 24 Stunden bei nur 15 PS Kraftverbrauch mit einem Separator erzielt werden kann.

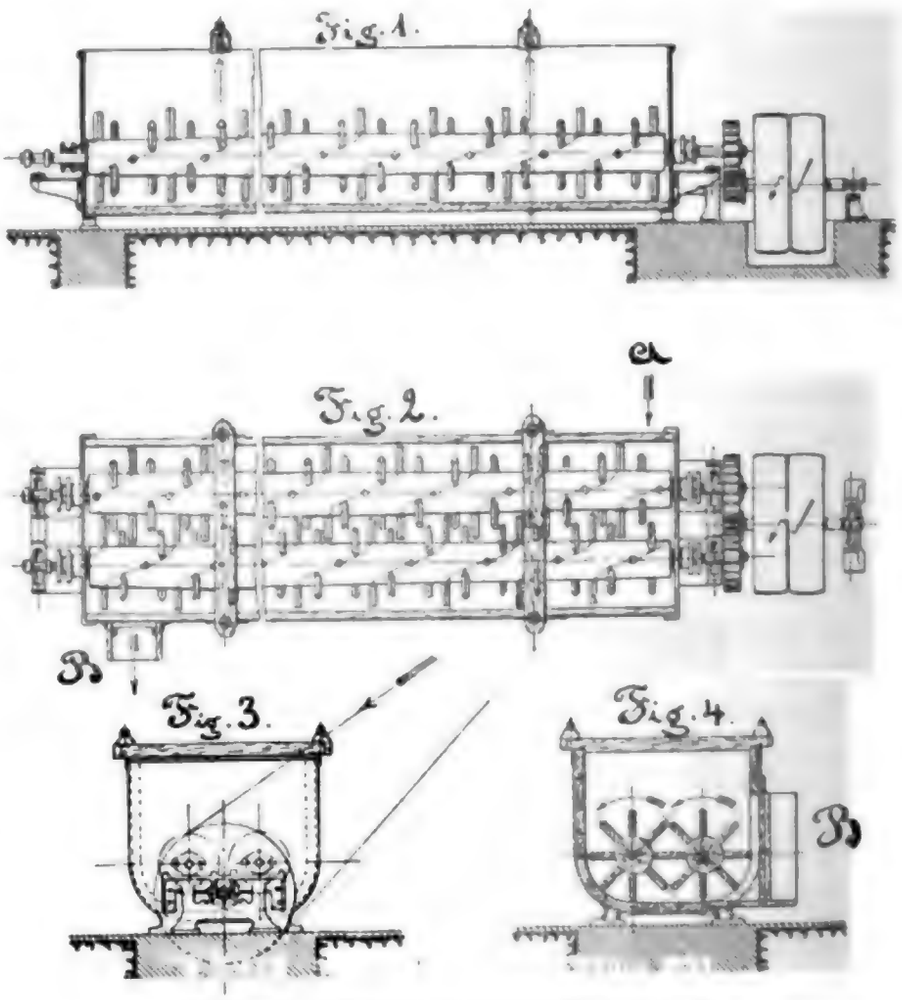
Trotz feiner gegliederter Garnitur bringt der Dietrich-Separator* dennoch eine wesentliche Vereinfachung, da ein Quirl wegfällt und somit Krafterspamis sowie Verbilligung der Zerfaserungsarbeit erzielt wird.

Ueber die bewährten, vielfach ausgeführten, patentierten Dietrich'schen Ast- und Splitterfänger folgt weiter unten Näheres.

Doppel-Quirl

(Separator; Stachelschwein.**)

Herr Kommerzienrat M. Behrend erfand 1889 einen Doppelquirl oder Doppelrührer, dem von Herrn Kommerzienrat E. Füllner die auf Taf. 228, Fig. 1 im Längsschnitt, Fig. 2 im Grundriss, Fig. 3 in Seiten-



Taf. 228. Doppelquirl Behrend-Füllner 1889.
Fig. 1 Längsschnitt, Fig. 2 Grundriss, Fig. 3 Seitenansicht, Fig. 4 Querschnitt.

* Die Erfolge mit diesem Zellstoff-Separator führten Herrn Zellstoff- und Papierfabrikanten R. Dietrich auf die Konstruktion seiner Papier-Knetmaschine, die nunmehr in über 100 Stück eingeführt ist.

** Nach brieflichem Bericht des Herrn Kommerzienrat E. Füllner, Warmbrunn, v. Jan. 1906, wofür herzlicher Dank gesagt wird.

Digitized by Google

ansicht und Fig. 4 im Querschnitt dargestellte Gestalt gegeben wurde.

Wie aus der Zeichnung deutlich erkennbar, handelt es sich hier um zwei Quirle mit gleich langen, spiralig angeordneten Rührarmen in einem offenen Troge, welche Einrichtung das Kochgut zu zerrühren hat; in einem der damals bereits bekannten geschlossenen Separatoren mit kegelförmigem Gehäuse wurde die Zerfaserungsarbeit vollendet. Später erwies sich, dass der Doppelrührer auch allein die Zerfaserungsarbeit genügend besorgte.

Die Firma H. Füllner, Warmbrunn, hat, da sich diese Einrichtung vorzüglich bewährte, eine ganze Anzahl solcher Doppelquirle geliefert, für welche früher an die Varziner Papierfabrik eine Lizenz bezahlt wurde.

Den zur Verfügung stehenden Zeichnungen und Briefen darf ich folgendes entnehmen:

Der aus Kiefernholz und gusseisernen Seitenwänden mit Eisenbändern und Holmen gebundene Trog hat 1,3 m l. Breite, 1 m Tiefe bei etwa 6 m Länge. Die Holzwellen aus Lärchenholz von etwa 280 mm Durchmesser haben durchgehende Achsen aus Quadrateisen; die Schlagarme sind aus Hickory-Holz. Die Drehung beider Quirle ist gleich- (Fig. 4 links) gerichtet; die Anzahl Umdrehungen beider Quirle ist je etwa 40 pro Minute. Bei A (Fig 2) wird der gekochte, etwas angefeuchtete Brockenstoff in den Trog geschaufelt oder durch eine Transporteinrichtung dem Troge zugeführt; er wird im Troge nach dem anderen Ende B zu mehr und mehr mit Wasser benetzt bezw. verdünnt und fliesst bei B in einstellbarer Höhe aus dem Troge in den geschlossenen Quirl oder — was sich später als tunlich erwies — gleich in den Astfänger

Die Leistung eines Doppelquirls (unter Weglassung des geschlossenen) beträgt nach gütiger Mitteilung der Firma H. Füllner, Warmbrunn, etwa 7—10000 kg tr. ged. Stoff in 24 Stunden bei 10–15 PS Kraftbedarf.

Schleudermühlen

Die Eisengiesserei und Maschinenfabrik (vorm. Goetjes & Schulze) in Bautzen wendet zum ersten Zerschlagen des Stoffes auch zunächst einen Quirl an, lässt den erweichten und verdünnten Stoff durch eine weitstiftige Schleudermühle (Desintegrator) gehen, die den guten Stoff von den Aesten schält, scheidet die Aeste in einer Aestetrommel ab und lässt den entästeten Stoff schliesslich durch eine zweite Schleudermühle mit engerer Stiftstellung vollständig zerfasern.

Quirl mit vertikaler Achse und Gegenstiften.*

Carl Ziegelmeyer hat um 1889 einen Quirl mit Gegenstiften in zylindrischem Gehäuse eingeführt, der ebensowohl Desintegrator mit senkrechter Welle genannt werden kann.

Der Stoff tritt von unten durch ein Rohr ein und geht oben ab. Ein solcher Quirl, 1,2 m hoch, 0,4 m Durchmesser, soll bei 2—3 PS Kraftbedarf 5000 kg tr. ged. Zellstoff in 24 Stunden lösen, ohne Aeste zu zerschlagen (? der Verf.).

Es wäre das die einfachste und billigste Maschine zur Zerfaserung, wenn diese Angaben richtig sind. Dem Verfasser ist aber von einer allgemeineren Einführung aus neuester Zeit nichts bekannt geworden.

Doppelquirl (Opener) in geschlossenem Gehäuse von Dr. C. Kellner.**

Am 18. April 1892 nahm Kellner das amerikanische Patent Nr. 489079 auf einen Doppelquirl in kegelförmigem hölzernen Gehäuse mit ovalem (· ·) Querschnitt. Es sind hier Schläger aus Bronze mit auf die hohe Kante gestelltem ovalem Querschnitt angewendet, je vier davon an einer Nabe vereinigt und je etwa 25 Stück solcher Schlägerkreuze auf zwei starken Wellen

* M. Schubert. Die Cellulosefabrikation, III. Aufl. 1906 S. 209/10.

** Ebenda S. 207/8.

Digitized by Google

festgekeilt. Die Schläger des einen Quirls schlagen durch die Zwischenräume, welche die Schläger des anderen zwischen sich lassen.

Die Drehrichtung der Schläger ist gleichgerichtet. Jede Welle wird für sich mit einer Riemenscheibe und einem Riemen angetrieben.

Ueber Versuche, die Türk im April 1893 mit Kellner in Hallein durchführte, berichtet ersterer dem Verfasser, dass man mit dem Kellnerschen Opener mit 2 stramm aufgezogenen, 180 mm breiten Kamelhaarriemen imstande war, den Motor (ca. 100 PS) still zu setzen.

Der Stoff, an einem Ende kalt und feucht eingelassen, kam am anderen Ende dampfend heiss heraus, ein Beweis, wie viel Arbeit bei entsprechender Drosselung dieser geschlossene Doppelquirl verbraucht. Normal brauchte ein Doppelquirl zum Betriebe 40 PS. In Deutschland dürfte auch dieser Quirl keine Verbreitung gefunden haben.

Direktor Engelmayer wendet bei einem Zellstoff-Zerteilungs-System auch einen Trocken- und einen Nassquirl an; er nennt den ersten „Zerfaserer", den zweiten, bedeutend kleineren „Mischer". Die Quirltröge sind nach einem Bilde der dieses System ausführenden Firma G. D. Bracker Söhne in Hanau a. M. oben offen, unten zylindrisch und enthalten je einen Quirl. Im grossen Quirl findet die Zerfaserung, im zweiten die Vermischung resp. Verdünnung mit Wasser statt. Der dünne Stoff wird in zwei gleichzeitig gespeisten „Sortiertrommeln", deren zylindrische Mäntel in gelochtem Kupferblech und deren Einläufe in säurebeständiger Phosphorbronze gefertigt sind, von Aesten und ungekochten Holzteilen befreit. Ein solider Mechanismus bringt die Trommeln während ihrer Drehung in eine leicht schüttelnde Bewegung, die je nach der Art des Stoffes regulierbar ist. Der feinere Stoff, an den vorderen offenen Enden eintretend, geht durch die gelochten Bleche der Trommeln hindurch in einen grossen Kasten, während die Aeste und ungekochten Holzteile am hinteren Ende herausfallen und durch Trichter und Rohre an eine Vorratsstelle geleitet werden. Je ein starkes äusseres Spritzrohr reinigt die Sortierflächen von anhaftenden kleinen Aesten und Splittern.

Der Stoff wird dann durch entsprechende Rinnen aus dem Sortiertrommelkasten zum „Sandfange" geleitet. Dieser Sandfang ist mit einem „Entharzungsapparat" ausgestattet. Derselbe besteht aus einem quer zur ganzen Breite der Sandfangrinne angeordneten kleinen Quirl, der mit einer Haube überdeckt ist. Durch das Quirlen des Stoffes entstehen Schaumblasen, in denen sich die Harzpartikel ansammeln; eine oder mehrere in den Stoff tauchende Walzen sammeln die Harzteilchen an ihrer Oberfläche, und durch einen Schaber mit Ablaufrinne werden diese Harzteilchen von der Oberfläche der Walzen geschabt und seitlich abgeleitet.

Diese Einrichtung kann wohl einen geringen Harzgehalt des Stoffes verringern bezw. beseitigen, aber die hin und wieder auftretenden grösseren Mengen Harzes bei Verarbeitung stark harzhaltiger nordischer Hölzer und des Kiefernholzes, welche sich leicht zu dunklen bis schwarzen Schmutzklumpen zusammenballen, kann man mit dieser Einrichtung nicht beseitigen.

Engelmayer hat schliesslich nach dem Entwässern des durch den Sandfang gegangenen Stoffes noch eine „Stoffquetsche" angeordnet. Diese Einrichtung besteht aus einer Waschtrommel, einer Langsiebentwässerungsmaschine und zwei Presswalzenpaaren, welche die endlos durchgeführte Stoffbahn stark quetschen und infolge verschiedener Umfangsgeschwindigkeit der Walzen die noch zusammenhängenden Zellenbündel auseinanderzerren; der Stoff soll dadurch gleichmässiger werden. Der Stoff muss darauf nochmals aufgelöst und dann in die Stoffbütte geleitet werden. Von vielen Praktikern wird dieses Quetschverfahren als zu kompliziert verworfen.

Digitized by Google

Die Maschinenbau-Anstalt Ph. Nebrich in Prag-Smichow baut nach den mir nachträglich eingegangenen Berichten Ein-, Zwei- und Dreikammer-Aufschlagmaschinen, Separatoren, Opener oder Zerfaserer System Aberg mit Schlägerquirlen in offenen Trögen, aber von der S. 494, Taf. 228, besprochenen Behrendschen Konstruktion verschieden. Die Einkammer-Apparate haben einen 2250 mm langen, sich unten konisch erweiternden Trog von 560—680 mm Durchm., dessen Quirlwelle von 300 mm Durchm. aus Pitchpineholz mit durchgehender Stahlachse besteht, in welche verhältnismässig kurze Weiss- oder Rotbuchenholz-Schläger in schraubenförmiger Anordnung eingesetzt sind; diese Schläger schlagen zwischen den in den Trogwänden fest eingesetzten (aber auch abschraubbaren) Schlägern hindurch. Der Quirl macht 150 Umdrehungen in der Minute; der Stoff tritt am engeren Teile ein. Der Trog ist oben von über die Mitte der Welle 650 mm erhöhten senkrechten Wänden gebildet; er hat beim Eintritt des Stoffes unten eine sackähnliche Vertiefung für Aufnahme von Aesten etc., am andern Ende nach unten einen Auslauf für den durch Zutritt von Wasser flüssig gemachten Stoff. Die Antriebsriemenscheibe hat 700 mm Durchm. und 150 mm Breite. Die Leistung dieses einkammerigen Quirls wird auf 2000 bis 3000 kg tr. ged. Stoff in 24 Stunden angegeben. Der Zweikammer-Apparat besitzt zwei vollständig getrennte parallele Tröge von 2900 mm Länge, 600 mm l. Breite, unten zylindrisch, oben mit 650 mm hohen senkrechten Wänden. Der erste Trockenquirl macht 100 Umdrehungen pro Minute; er liegt etwa 125 mm mit seinem Wellenmittel höher als der Nassquirl, der im anderen Troge 150 Umdrehungen pro Min. macht. Der Stoff durchläuft selbsttätig beide Quirle (⌐¬); der Uebertritt vom Trocken- in den Nassquirl findet durch einen unten liegenden Kanal statt, in welchem auch der Zutritt des Wassers angeordnet ist. Jeder Quirl wird mit einer Riemenscheibe von 700 mm Durchmesser und 150 mm Breite angetrieben. Die 24 Stunden-Leistung ist mit 7000—8000 kg angegeben. Der Dreikammer-Apparat endlich besitzt 3 parallele Tröge, 3 m lang, 600 mm l. breit, deren I. Trockenquirl 50, II. Nassquirl 100 und III. Nassquirl 150 Umdrehungen pro Minute macht. Die Wasserzuführung geschieht beim Uebertritt des Stoffes von I nach II und von II nach III. Der I. Trockenquirl liegt am höchsten, die II. und III. Quirle um je etwa 100 mm tiefer. Der Antrieb der Quirle geschieht von III aus mittelst Riementriebes, 700 mm Durchm. Riemenscheibe, 200 mm breit; II und III erhalten ihren Antrieb durch Stirnräder. Die Stoffbewegung geschieht in (⌐¬) Linie, was durch gleiche Drehungsrichtung von I und III und entgegengesetzte Drehrichtung von II erreicht wird. Die Leistung wird auf 12000—15000 kg tr. ged. Stoff in 24 Stunden angegeben. Die beim Einkammer-Apparate erwähnten, im gusseisernen Trogboden angeschraubten, aber wegnehmbaren Schlagstifte sind auch bei den zwei- und dreikammerigen Apparaten angebracht. Nach der Lieferungsliste sind diese Quirle System Åberg für Oesterreich, Schweden, Russland und Amerika ausgeführt worden.

Die Quirle der meisten oben besprochenen Systeme sind übrigens nach Ansicht des Verfassers auch zum Aufschliessen der Strohstoffe und auch der Natron-Holzzellstoffe sehr wohl geeignet, jedoch sind deren Details dem kürzeren bezw. weicheren Charakter dieser Stoffe entsprechend zu konstruieren.

Ast- und Knotenfänger

für Holzzellstoff von R. Dietrich-Merseburg. D. R.-P. Nr. 97005, 100695, 102349 und 147587.

Fig. 229/30 gibt ein Bild der Anordnung und Arbeitsweise dieser seit 10 Jahren in etwa 100 Exemplaren ausgeführten, zum Trennen des im Separator gelösten dünnflüssigen guten Zellstoffes von Aesten,

Digitized by Google

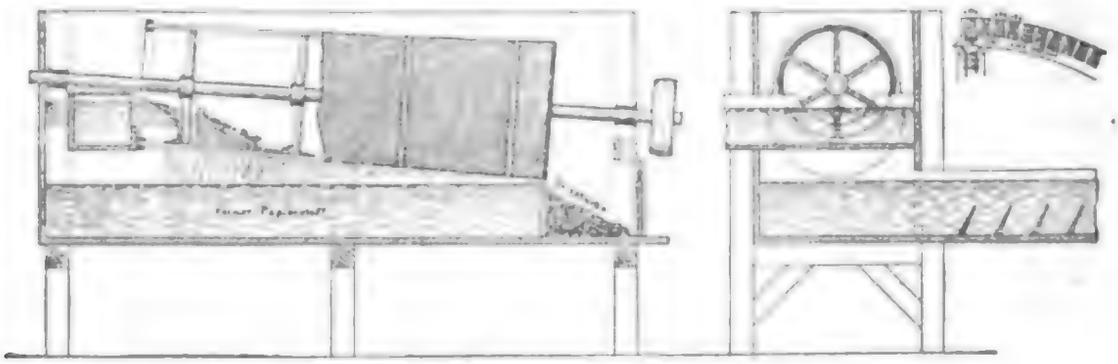


Fig. 229/30. R. Dietrichs Ast- und Knotenfänger. Längs- und Querschnitt.

hartgebliebenen Holzstücken und sonstigen harten groben Verunreinigungen bestens bewährten Maschinen.

Die ersten drei Patente beziehen sich auf die ältere Konstruktion mit prismatischen, schwach schraubenförmig gewundenen Mantelrippen aus Holz, Gummi, Guttapercha oder Zelluloid.

Die schwach schraubenförmige Anordnung der Rippen ist in Fig. 233 verdeutlicht; ferner erkennt man an dieser Seitenansicht zwei Spritzrohre, welche für die Reinhaltung der nach aussen sich erweiternden Schlitze zu sorgen haben und weiteres Stoffverdünnungswasser liefern.

Fig. 231 zeigt die Einzelheiten der Befestigung der Trommelrippen auf den Tragringen mit Armkreuzen. Die Rotgusstragringe R besitzen nach aussen radiale Stege s mit gleichweiten Zwischenräumen z, in welche die einzelnen Stäbe mit entsprechen-

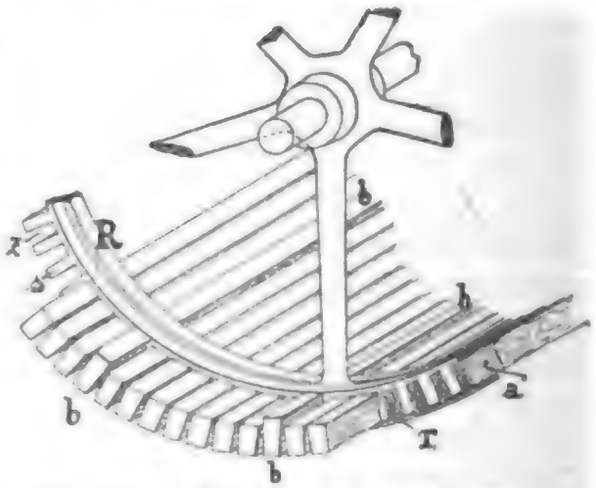


Fig. 231. R. Dietrichs Astfänger-Trommel.

den Ausschnitten a eingeklemmt und mit aufgetriebenen Kupferringen r unverrückbar festgehalten werden, ohne dass Schrauben nötig sind. Einige dieser prismatischen Stäbe stehen, wie Fig. 231 b zeigt, nach innen um 1/2 bis 1 Zentimeter weiter vor. Die scharfen Kanten dieser Stäbe b (Mitnehmer) scheren beim Bewegen der Aeste nach dem hinteren Ende die guten Fasern von den harten Aesten und Stücken, so dass nur letztere rein geputzt herausfallen. Die Schlitze zwischen den einzelnen Stäben mit trapez-

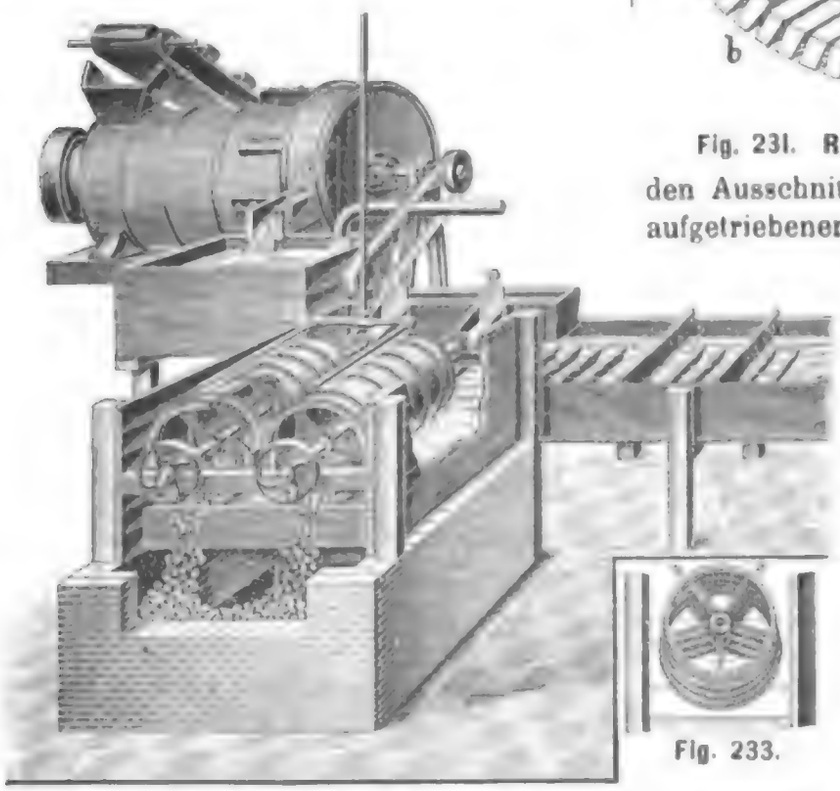


Fig. 233.

Fig. 232. R. Dietrich. Disposition des Separators, Mischkastens, Astfängers und der Schwemmrinne. Fig. 233. Astfänger-Trommel.

Digitized by Google

förmigem Querschnitt lassen allen guten feinen Faserstoff durch den Mantel passieren. Die vorstehenden Stäbe unterstützen durch ihre gewundene Form (s. Fig. 233) auch die Beförderung der Aeste nach dem hinteren tieferen Ende der Trommel. Die etwa 2,3 m langen Trommeln von 70 bis 90 cm Durchm. drehen sich während der Arbeit langsam um ihre Achse. Zwei Astfänger, wie Fig. 232 darstellt, genügen bei etwa 40 Umdrehungen in der Minute für einen Dietrichschen Separator mit einer Leistung bis 12000 kg tr. ged. Zellstoff in 24 Stunden. Es ist nach Dietrichs Mitteilung auch möglich, bei etwa 20 Umdrehungen pro Minute 20–24000 kg dünnflüssigen Stoff zu entästen, jedoch ist in diesem Falle die Vorsortierung weniger fein.

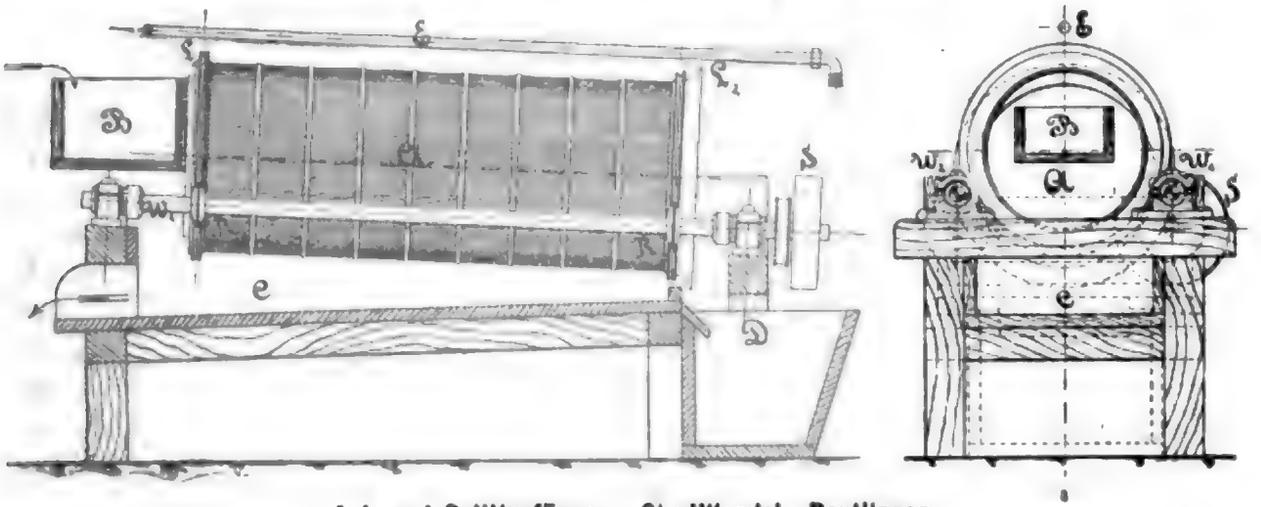
Vor der Zuführrinne zwischen dem Separator und den Knotenfängern ist ein Mischkasten (Fig. 232) mit Rührwerk angeordnet, in welchem der aus dem Separator kommende Stoff mit Siebwasser der Stoffentwässerungsmaschine verdünnt wird. Neuerdings führt Dietrich den verdünnten Zellstoff aus diesem Mischkasten durch zungenähnliche Ausläufe oberhalb der Astfangwelle in die Trommeln, so dass sich das einstürzende Gemisch von Wasser, gutem Stoff und Aesten besser verteilt.

Das letzte Patent Nr. 147587 bezieht sich auf Astfänger mit metallener Trommel, deren Dimensionen ähnlich gehalten sind wie die der Trommeln mit prismatischen Holz- etc. Stäben.

Ast- und Splitterfänger
von Chr. Wandel, Reutlingen.

Dieser vielfach eingeführte, Fig. 234 in Längsansicht, Fig 235 in Seitenansicht dargestellte Apparat dient zum Entästen und gleichzeitig als Vorsortierer für die sogen. Feinsortierer oder Zellulosereiniger, wodurch die letzteren entlastet und leistungsfähiger gemacht werden.

Die Apparate bestehen aus einem über einem Troge C langsam rotierenden hohlen Zylinder A, dessen Enden offen sind und dessen Mantel aus hochkantigen Stäben von säurefester Phosphorbronze besteht, welche unter sich in gleichen Abständen, nach aussen erweiterte Schlitze bildend, durch Ringe fest verbunden sind. Der Zylinder hat eine geneigte Lage; er ruht mit Laufringen L auf zwei Wellen W mit Rollen R, von denen er die Drehbewegung empfängt.



Ast und Splitterfänger. Chr. Wandel, Reutlingen.
Fig. 234 Ansicht, Fig. 235 Seitenansicht.

Bei dieser Anordnung ist der Zylinder im Innern vollständig frei; der dünnflüssige Stoff stürzt aus Rinne B ein, der feine Stoff geht mit der Flüssigkeit durch die Schlitze des Zylinders und fliesst vom Troge C nach den Zellulosereinigern. Aeste und Splitter rollen nach dem tieferen Ende L_2 hin und fallen in den Vorratskasten D.

Ein Spritzrohr E sorgt für Reinhaltung der Schlitze und Abspülen der Aeste von etwa anhängendem guten Stoff.

Die Firma Chr. Wandel, Reutlingen baut diese Apparate mit etwa 550 mm

Digitized by Google

l. Durchm. in 8 Längen: 1,5 m, 2 m und 2,5 m für 6 t, 8 t und 10 t tr. ged. Stoff in 24 Stunden und gibt den Kraftverbrauch derselben mit 1, 1¼ und 1½ PS an.

Wie aus den beigegebenen Figuren (1/10 der wirklichen Grösse) ersichtlich, geschieht der Antrieb der Apparate mittelst einer Riemenscheibe S von 350 mm Durchm. und 80 mm Breite auf der Welle W_1 rechts; die Welle W_2 links wird durch einen Riementrieb mitgeschleppt.

Astausscheidetrommeln von dem Fig. 224, S. 492, gegebenen Konstruktionsprinzip werden auch von der schon genannten Firma Ph. Nebrich, Prag-Smichow in drei Grössen geliefert.

Grösse	Länge	Durchm.	Anzahl Umdr. pro Min.
I	2300	700/650	22
II	2400	800/750	20
III	2500	900/850	18

Der Trommelmantel besteht aus Phosphorbronzeblech; er ruht auf Messingkreuzen und kupferbekleideter Stahlwelle. Es sind 75 solcher Astausscheidetrommeln geliefert

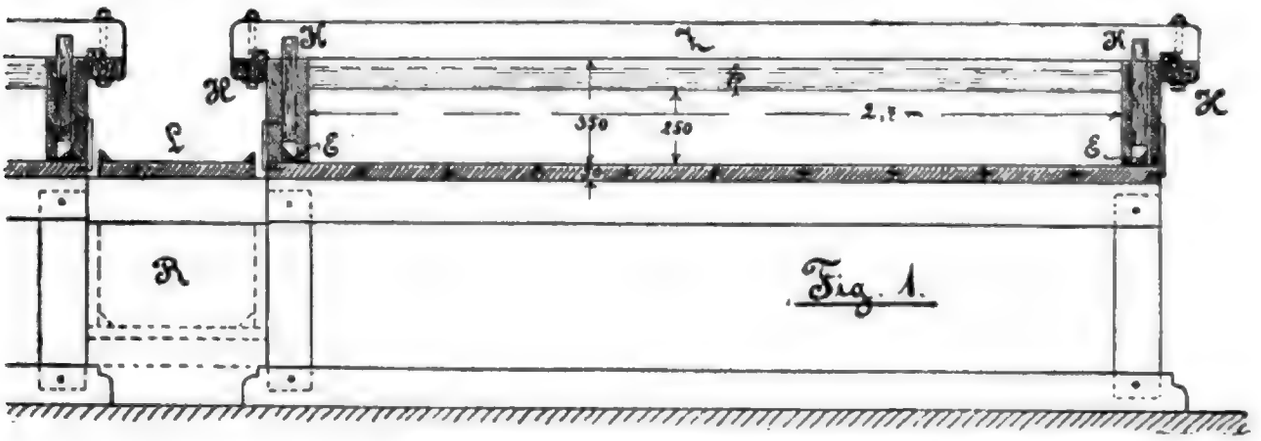


Fig. 1.

Fig. 2.

Taf. 236. Fig. 1: **Schwemmrinne.** Fig. 2: **Rosteinsatz.** 1899. H. Füllner, Warmbrunn.

Die Schwemmrinnen.

Ueber die Schwemmrinnen wurde bereits S. 488/89 und S. 492 unter Hinweis auf die Anordnungen nach Taf. 222 von Kirchner im Jahre 1888 und nach Taf. 223 (S. 491) von Türk im Jahre 1904 gesprochen.

Verfasser besitzt nun noch Ausführungspläne (Dezember 1905) von Türk und Füllner (1899), die sich insofern von einander unterscheiden, als erstere nur 1,5 m, letztere 2,7 m netto breite Schwemmströme aufweisen.

Türk hat die schon auf Taf. 223 (S. 491) angegebenen, nach dem Zwischengang zu liegenden, seitlichen Reinigungsrinnen beibehalten und für die S. 492 erwähnte 20 t-Anlage zwei Schwemmrinnen, jede etwa 32 m lang und 1,5 m netto breit, konstruiert. An den Enden der Schwemmrinnen schliesst sich je eine Waschtrommel von 1250 mm Durchmesser und 1600 mm Breite (wie Taf. 223, Fig. 2, W) an. Die Schwemmrinnen sind 315 mm tief, die Rostbretter haben 165 mm Höhe, so dass über den Rostkanten bis zum Rand der Rinnen 150 mm Höhe bleiben. Rechnet man während voller Arbeit 30 mm nicht gefüllte Rinnenhöhe, so haben wir $2 \times 1{,}5 \times 0{,}12 = 0{,}36$ qm freien Querschnitt beider Rinnen. Rechnen wir ferner wieder (wie S. 489) 400fache Verdünnung der 20 t Stoff, so haben in 24 Stunden 8000 cbm dünnen Stoffes die 2 Rinnen zu passieren; es sind also $\frac{8000}{0{,}36} \approx 24000$ m vom Stoffstrome zurückzulegen, in 1 Stde. 1000 m, in der Minute $16^2/_3$ m, in der Sekunde **278 mm.** Das wäre eine 5,5fach

Digitized by Google

so grosse Geschwindigkeit als S. 489 (50 mm) die vom Verfasser im Betriebe beobachtete. Soll die Geschwindigkeit geringer werden bei gleicher Stoffleistung, so müsste die Verdünnung weniger, vielleicht nur das 350 oder 250 fache des lufttrockenen Stoffgewichtes, betragen.

Es liegt hier noch ein weites Feld der Beobachtung und des Ausprobierens zweckmässigster Verhältnisse vor.

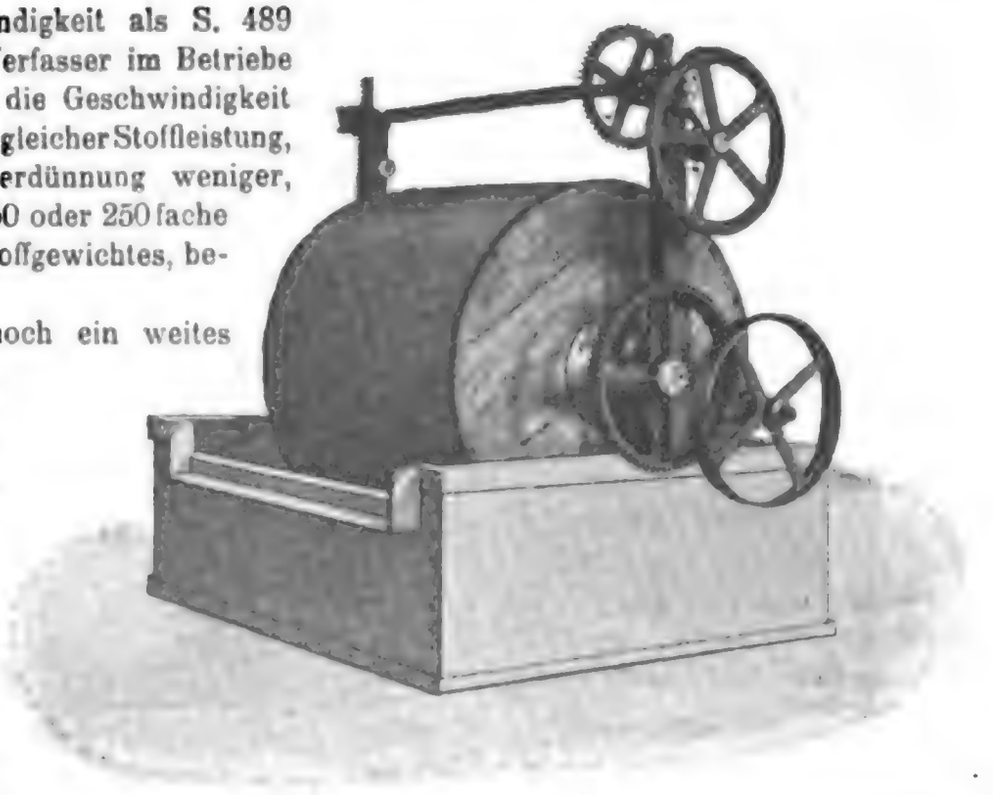


Fig. 237. **Entwässerungstrommel** von H. Füllner, Warmbrunn i. Schlesien.

Füllners Schwemmrinnen überschreiten die S. 492, l. Spalte unten, angegebene grösste Breite von 2 m; sie haben je 2,7 m netto Breite zwischen den Seiten-Rostbrettern. Wie aus Taf. 236, Fig. 1, zu ersehen, haben die zwei parallel laufenden Rinnen, je die Hälfte des ganzen Stoffes führend, 350 mm l. Höhe bei einer Rosthöhe von 250 mm; man kann also nur etwa auf 100—30 = 70 mm freien Querschnitt rechnen; demnach haben wir

$2 \times 2{,}7 \times 0{,}07 = 0{,}378$ qm freien Querschnitt für 2 Parallelrinnen.

Nach Angabe der Erbauer sind diese beiden Rinnen je ca 32 m lang und dienen zum Schwemmen von 20000 kg tr. ged. Zellstoff in 24 Stunden.

Wir erhalten hier bei wieder 400fach angenommener Verdünnung $\frac{8000}{0{,}378} \sim 21170$ m Weg in 24 Stunden, d. h **245 mm** Sekundenweg.

Es scheint also **v = 0,25 m** sich gut bewährt zu haben.

Fig. 1 Taf. 236 zeigt den ganzen Querschnitt der Rinne rechts und ein Stück der ganz gleich gebauten Parallelrinne links; man erkennt die Bauart der Holzrinnen, deren Zusammenbindung mit Längshölzern H und Zangen Z, die sich in 1¼ m Entfernung wiederholen; auf jeder zweiten Zange, also in Entfernungen von 2½ m der Länge, sind Laufbretter auf den Zangen zum leichteren Verkehr des Aufsehers befestigt. Der Boden ist mit Eisenklammern in etwa 1 m Entfernung an die Seitenbretter angehängt. Der Boden ist ausserdem mit den Seitenwänden durch Eckleisten E verschraubt und verdichtet. Die Roste, aus Seitenbrettern und eingezinkten, schräg stehenden Querbrettern bestehend, finden in Fig. 2 im Längsschnitt ihre Darstellung. Jeder Rostteil ist etwa 2 m lang und mit Holzkeilen K zwischen die Rinnenwände festgekeilt. Zwischen den beiden Rinnen befindet sich ein Laufbrett L zum bequemen Verkehr des Bedienungsmannes. Unter diesem Laufbrett hat ev. eine Stoffrinne R oder ein Stoffrohr Platz, um den von schweren Teilen befreiten Stoff die ganze Länge der gerade nach einer Richtung verlaufenden Rinnen in der entgegengesetzten Richtung nach den Entwässerern oder den Reinigungsapparaten zurückzuführen.

Nach Durchlaufen des dünnen Stoffes über die Schwemme oder den Sandfang wird eine Eindickung desselben, wie schon Taf. 222 und 223 angegeben (auf etwa

1% Stoffgehalt nach Türk), nötig, falls auf eine exakte Reinigung oder peinliche Sortierung vorerst verzichtet wird. Fig. 237 gibt ein Bild dieser bekannten Einrichtung in einer Füllnerschen Ausführung. Die Entwässerungstrommel oder Waschtrommel schöpft und hebt mittelst innerer Schöpfschaufeln das durch den Siebbezug der Trommel nach innen tretende Wasser und lässt es aus einem weiten (nicht gezeichneten) Austrittsmund auf der Rückseite in eine Wasserabführrinne abfliessen. Die langsame Drehung der Trommel wird durch Riemenbetrieb und Rädervorgelege bewirkt. Die Trommel ist durch Handrad, Rädervorgelege und Zahnstangentrieb aus dem Stoffstrom zu heben, wenn auf eine Eindickung des Dünnstoffes verzichtet wird.

Die eine grosse Grundfläche erfordernden Schwemmrinnen hat man durch bessere Knoten- und Splitterfänger (s. Text der Wandelschen Apparate weiter unten) und durch kompendiösere Einrichtungen zu ersetzen gesucht.

Ende der 90er Jahre wurde dem Direktor Albert Åberg in Podgora bei Görz ein kegelförmiger Vorsortierer patentiert, über dessen Leistung mir ein sehr zufriedenstellendes Zeugnis der Leykam-Josefsthaler A.-G. für Papier- und Druckindustrie in Wien vorliegt. Die Firma Ph. Nebrich in Prag-Smichow hat damals diese Apparate geliefert und zwar in zwei Grössen:

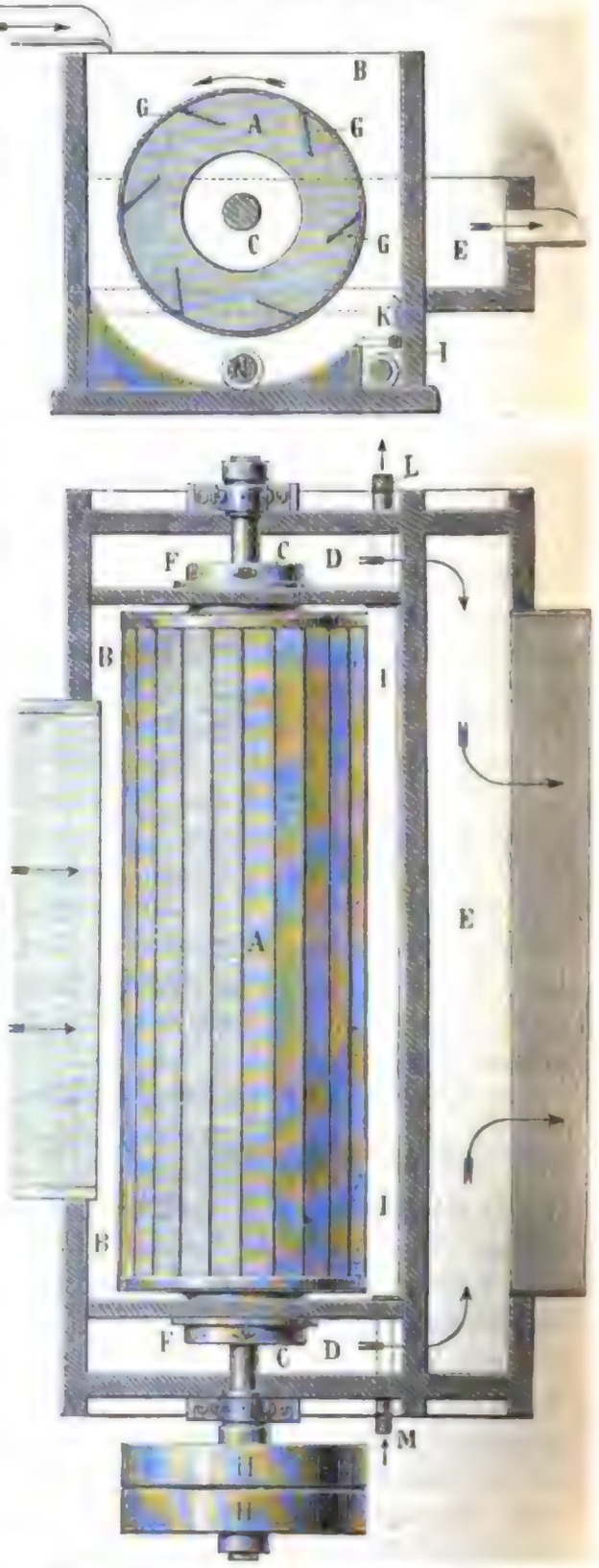
I 2500, bezw. II 3000 mm Durchm., 1800, bezw. 2000 mm Höhe des oberen Gefässes für 7–8, bezw. 10–12 t Leistung in 24 Stunden.

Diese Vorsortierer haben in ihrer Konstruktion und Wirkungsweise grosse Aehnlichkeit mit den kegelförmigen Faserwiedergewinnungs-Apparaten für Abwässer von H. Füllner.

Nach Mitteilung der ausführenden Firma werden diese Apparate indes nicht mehr ausgeführt, da Asttrommeln und Schwemmrinnen, bezw. Asttrommeln und Zellulosereiniger wesentlich Besseres leisten.

Zellstoff- (Zellulose-) Reiniger.

S. 489, linke Spalte unten, ist gesagt, dass man splitterfreien, sehr reinen Stoff für Druck- und Mittelpapier nach Entästen und Schwemmen in verhältnismässig sehr grossen Schwemmrinnenanlagen erhalten kann. In Grossbetrieben und für Verkaufs-



Taf. 238. Zellulose-Reiniger, System Wandel.

Digitized by Google

stoff muss es aber als rationell bezeichnet werden, dass man ausserdem noch Zellstoff-Reiniger anwendet.

Nach der Erfahrung sind die von der Schwemmrinne nicht zurückgehaltenen Splitter dem Bleichprozesse nicht besonders hinderlich; man wird etwas mehr Bleichmaterial aufwenden müssen, aber der Bleichprozess hat auf die noch erhaltenen Holzgewebebündel einen lösenden Einfluss, so dass man dieselben im gebleichten Stoffe nicht mehr wahrnimmt. Man wird bei Nichtsortieren des ungebleichten Stoffes also auf etwas mehr gebleichten Stoff rechnen können auf Kosten einer grösseren Bleichmittelaufwendung.

Kommt es auf Herstellung hochweissen Ia. Stoffes und auf sparsame Verwendung von Bleichmitteln an, so wird man den geschwemmten Stoff durch Zellstoffreiniger und nach dem Bleichen durch exakt arbeitende Knotenfänger gehen lassen.

Für Ia. Verkaufsstoff, der ungebleicht für Druck- und Mittelpapiere verwendet, oder in der Papierfabrik erst gebleicht werden soll, wird man denselben durch einen Wandelschen Zellstoffreiniger mit gefrästem Mantel ohne Schlagwerk sehr zufriedenstellend reinigen können, vorausgesetzt, dass man es mit einem Stoffe aus gut gereinigtem Holz, das tadellos gekocht ist, zu tun hat.

Der Wandelsche Zellstoffreiniger, seit vielen Jahren von der Firma Chr. Wandel, Reutlingen ausgeführt und an Zellstofffabriken wohl in grösster Zahl, über 600 Stück, geliefert, zeichnet sich durch eine sehr einfache Bauart aus, was dieser Maschine nur zum Vorteil gereicht.

Taf. 238 gibt oben einen Querschnitt, unten den Grundriss, Fig. 239 eine perspektivische Ansicht des Apparates.

Ein Knotenfang-Zylinder A mit durchgehender Welle ist in einem hölzernen Trog B wagrecht gelagert. Die Hälse oder Ausflussmunde desselben für den gereinigten Stoff gehen an beiden Seiten durch die Seitenwände des Troges hindurch und sind an letzteren mittels der Stopfbüchsen F F abgedichtet.

Indem sich der Zylinder rasch dreht, wird durch die an der Aussenseite desselben angebrachten Längsrippen fortwährend so viel Stoffflüssigkeit mitgerissen, dass der Zylinder während des Betriebs stets mit seiner ganzen Oberfläche unter Stoff liegt. Da gleichzeitig der Stoff in der ganzen Umgebung des Zylinders durch diese Längsrippen in beständiger heftiger Bewegung erhalten bleibt, so wird eine Trennung von Wasser und Stoff vermieden, und die feinen Fasern schwimmen mit dem Wasser durch die Einschnitte des Zylinders von aussen nach innen, fliessen durch die beiden seitlichen Hälse C des Zylinders aus und gelangen durch die Sammelrinne D und E auf das Entwässerungssieb.

Im Innern des Zylinders sind schräg gestellte Schaufeln G angebracht, welche bei der raschen Drehung des Zylinders von 50–60 Umdrehungen in der Minute den in den Zylinder eingedrungenen Stoff der Achse und dem Ausfluss zutreiben. Dadurch üben sie gleichzeitig eine saugende Wirkung auf den ausserhalb der Schlitze befind-

Fig. 239. Disposition des Chr. Wandelschen Zellulose-Reinigers.

lichen Stoff, so dass dieser energisch in den Zylinder nachdringt.

Enthält der Stoff viele ungenügend gekochte und zerfaserte Holzstückchen, Splitter etc., so empfiehlt es sich, am Boden des Apparates eine Splitterrinne I anzuordnen, in welche diese allmählich zu Boden sinkenden Teile infolge der Rotation des Zylinders getrieben werden, und wo sie sich ablagern können.

Durch zeitweises Schliessen der Klappe K wird diese Rinne vom übrigen Raum des Kastens abgesperrt und kann ohne Betriebsstörung durch Oeffnen des Ablaufrohrs L entleert werden, indem gleichzeitig bei M ein Wasserstrahl zum Ausspülen der Rinne eingeführt wird. Nachdem die Röhren L und M geschlossen und die Klappe K wieder geöffnet ist, beginnt die Ablagerung der aussortierten Stoffteile in der Rinne I aufs neue. Zum gänzlichen Entleeren des Trogs dient die Oeffnung N, welche nach Wunsch auch unten im Boden des Trogs angebracht werden kann.

Direkt auf der Zylinderwelle sitzen die Voll- und Leerscheiben H H zum Antreiben resp. Stillsetzen des Apparates.

Der Apparat gewährt bei grösster Einfachheit die Annehmlichkeit eines vollkommen geräuschlosen Ganges.

Eigenartig und sehr vorteilhaft ist Wandels Patent-Abdichtung des Zylinders mittelst Wasserdruck.

Ueber den Zylinderhals c Fig. 240 ist ein Ring r von muschelförmigem Querschnitt gelegt, dessen innerer Hohlraum a durch eine Zuleitungsröhre d beständig mit Wasser gespeist wird, und zwar unter einem Druck, der grösser ist als der Druck der ausserhalb des Zylinders befindlichen Stoffflüssigkeit, wozu eine Wassersäule von ca. 4 Meter schon vollkommen ausreicht.

Dieser Abdichtungsring liegt mittelst einer Gummi- oder Filzplatte b an der Trogwand an, und wird auf der Stirnseite des Zylinderhalses von zwei mit Gummipuffern g versehenen Stellschrauben S leicht gegen dieselben gedrückt.

Wenn der Reiniger in Tätigkeit ist, findet zwischen dem hohlen Dichtungsring r und dem Zylinderhals c, soweit es der geringe Spielraum zwischen beiden gestattet, beständig ein leichtes Ausfliessen von Wasser statt, welches das Eindringen von Stofffasern in die Abdichtung unmöglich macht.

Die neue Abdichtung hat noch den weiteren Vorzug, dass keine Undichtheit durch etwaiges Schwanken des Zylinders entstehen kann, ebensowenig ein Einlaufen der Stopfbüchsen in die Zylinderhälse. Es wird also nicht nur verminderter Kraftverbrauch, sondern auch Schonung des ganzen Apparates erzielt.

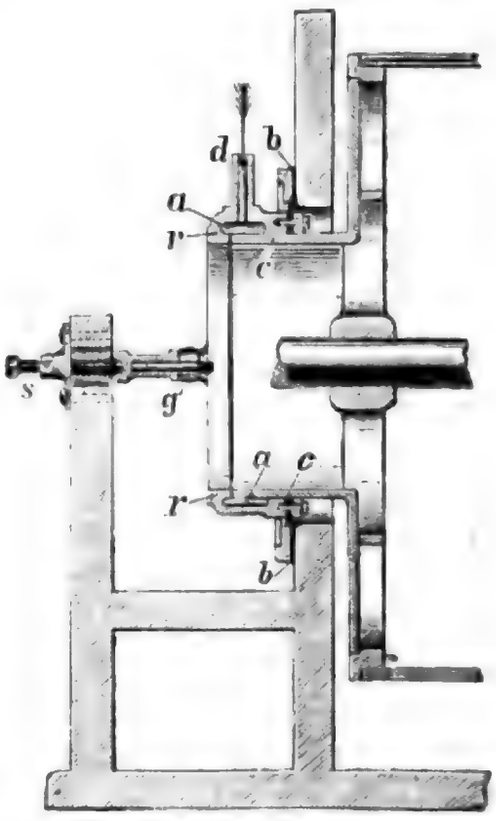


Fig. 240. Wandels Patent-Abdichtung.

Die Zylindermäntel dieser Zellulose-Reiniger zeichnen sich vor allem aus durch das vorzügliche Material, aus welchem sie hergestellt sind, eine äusserst zähe, säurebeständige Legierung, weshalb eine Erweiterung der Schlitze während des Gebrauchs viel langsamer erfolgt als bei allen anderen, aus Blechen etc. hergestellt. Zylindern. Dabei ist die Schlitzweite äusserst genau.

Um eine möglichst grosse Leistungsfähigkeit zu erzielen, sind die Schlitzöff-

Digitized by Google

nungen auf den zulässig geringsten Abstand aneinander gerückt, so dass z. B. ein Zylinder von 2 Meter Länge bei 73 cm Durchmesser eine Gesamtschlitzlänge von ca. 1000 Meter erhält.

Die Firma liefert auch noch einen neuesten, verbesserten Original-Wandel-Zellulose-Reiniger mit weiteren Ausgusshälsen. Die Leistung der Apparate wird dem Verfasser pro laufenden Meter Zylinderlänge je nach der Schlitzweite, Vorbereitung und Verdünnung des Stoffes auf 150 bis 200 kg tr. ged. Stoff pro Stunde angegeben, d. h. ein 2,5 m breiter Zylinder kann 8000 bis 12000 kg Zellstoff in 24 Stunden reinigen.*

Bei 1200 bis 1500 kg Gewicht kostet ein solcher Reiniger 1800 bis 2500 Mark. Von der Firma wird auf besondere Anfrage wiederholt, dass bei Anwendung ihrer Ast- und Splitterfänger sowie ihrer Zellulose-Reiniger die Schwemmrinnen entbehrt werden können.

Ein befreundeter Sulfitzellulosefabrikant mit jahrzehntelanger Praxis erkennt die gute Wirkung der Schwemmrinnen bei genügender Verdünnung sehr lobend an. In den Rinnen setzten sich viel Kalk, harte Aststückchen und andere Unreinigkeiten, die sonst teilweise in dem Stoff bleiben würden, sehr vorteilhaft ab.

Die mehrfach genannte Firma Ph. Nebrich, Prag-Smichow baute früher einen dem Wandelschen sehr ähnlichen Zellulosereiniger System „Brüngger", der aber seit einiger Zeit durch den Patent-Zellulosereiniger System „Brüngger-Deissler" abgelöst ist.

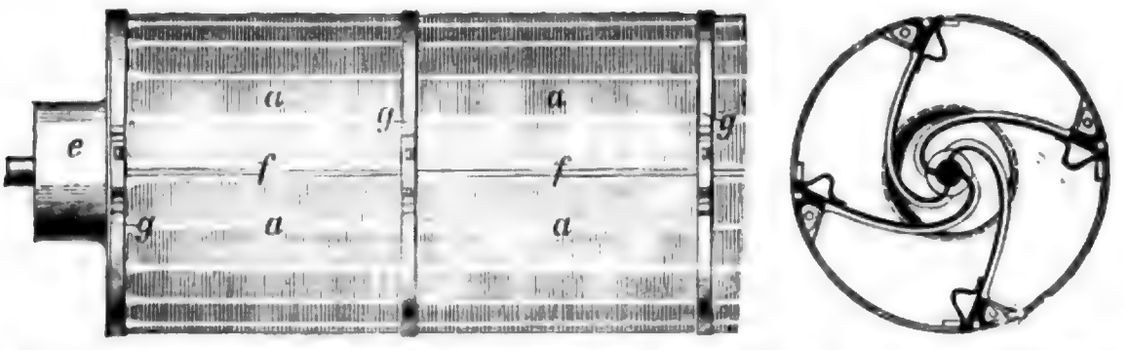
Die neue Bauart der Trommel weist zwei anerkennenswerte Fortschritte auf: 1) die Saugschaufeln sind in Saug- und Schöpfschaufeln umgewandelt, 2) die Zylindermäntel sind zerlegbar und daher behufs Reinigung und Herrichtung leicht auswechselbar.

Die Firma baut diese vervollkommneten Reiniger in zwei Grössen: II 2000 mm Zylinderlänge, 700 mm Durchmesser; III 2500 mm Zylinderlänge, 850 mm Durchm.

Fig. 241 und 242 geben die Ansicht und den Querschnitt der Trommel dieses Reinigers wieder: e Ausflussmund für den gereinigten Stoff, a die Knotenfangbleche, Schlitze 0,4 mm, Mitte bis Mitte Schlitz 3 mm, f Dichtungsnuten mit Holzleistenabdichtung, g Ziehbänder zum Festhalten der Knotenfangbleche in der Peripherie.

Es ist hervorzuheben, dass das Schaufelsystem dieser Brüngger-Deissler-Reiniger, wie Fig. 242 zeigt, durch eigenartig in die Schaufelbleche gebogene Wellen einen Teil des sortierten Stoffes gegen die Mantelflächen des Zylinders zurückwirft und dadurch die Schlitze energisch rein spült. Hierdurch ist die erhöhte Leistung erklärlich.

Taf. 243, S. 506, gibt eine Disposition der Nebrichschen Zellulosereiniger-Anlage III:

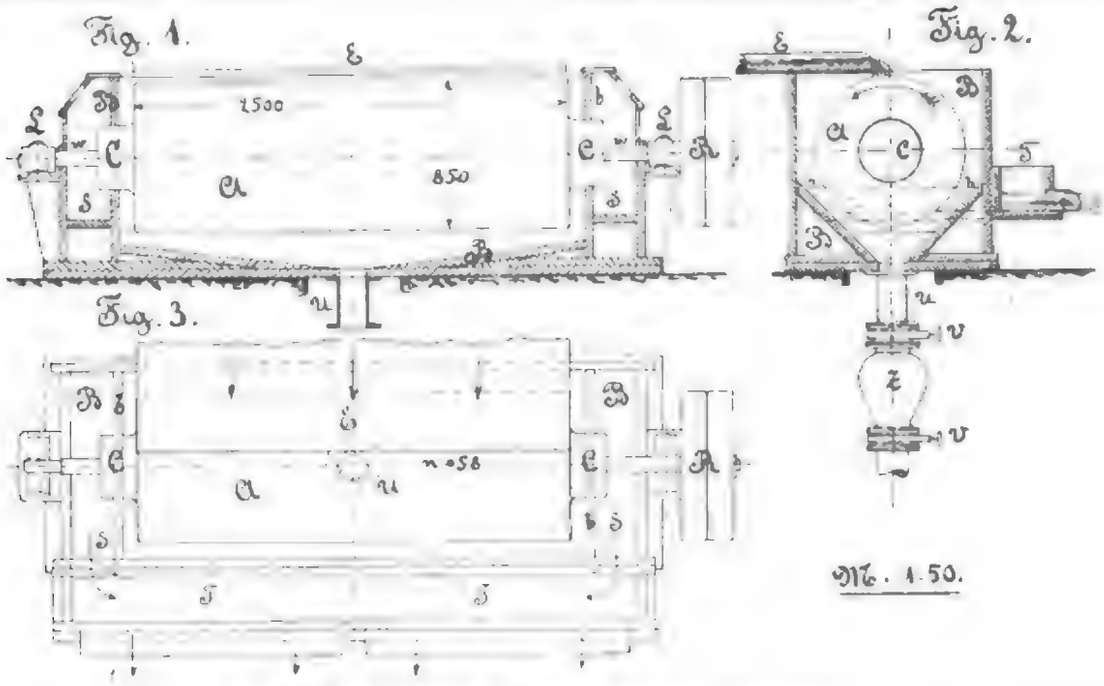


Ph. Nebrichs Trommel, System „Brüngger-Deissler". Fig. 241 Ansicht, Fig. 242 Querschnitt.

Fig 1 Aufriss, Fig. 2 Seitenschnitt, Fig. 3 Grundriss. Es wird empfohlen, den Zylinder stets gegen die Stoffeinlaufrinne zu, also nach dem Pfeil, rotieren zu lassen.

* Von seiten erfahrener Fabrikanten wird die Leistung einer 2500 mm langen Trommel von 850 mm Durchm. bei 0,85 mm Schlitzweite auf etwa 6000 kg angegeben.

Digitized by Google



Taf. 243. Ph. Nebrichs Zellulose-Reiniger. Disposition.

Die Trommel A in dem Holzkasten B besitzt Austrittsmunde C, welche in den Zwischenwänden b abgedichtet sind; die Welle w wird von zwei Ringschmierlagern L getragen und hat rechts (wie gezeichnet) oder nach Bedarf links Fest- und Losriemenscheiben R, jede 850 mm Durchm., 150 mm breit.

Der Zulauf des unsortierten Stoffes geschieht durch die breite Rinne E, der Ablauf des rein sortierten Stoffes durch die Seitenrinnen S und die Vorsatzrinne T. Der Kasten B ist nach der Mitte zu vertieft gestaltet, und der absortierte grobe Stoff fällt durch den Abfallstutzen U in den Entleerungskessel Z, der, durch zwei Schieber V entsprechend bedient, eine periodische Reinigung von grobem Stoff ohne Betriebsunterbrechung ermöglicht.

Die Umdrehungszahl der Trommel von 850 mm Durchm. wird auf 58 pro Minute angegeben, was eine Geschwindigkeit des Umfanges pro Sekunde von

$$\frac{58 \cdot 0{,}85 \cdot \pi}{60} = 2{,}58 \text{ m}$$

ergibt; dabei wird für höchste Leistung 300—350fache Verdünnung des Stoffes verlangt.

Betreffs der Leistung der verbesserten Trommeln wird für 2500 mm Breite, 850 mm Durchmesser, mit 52 mm langen, 0,4 mm weiten, 3 mm entfernten, sauber in 2½ mm starkem Phosphorbronzeblech gefrästen Schlitzen bei niederem Stoffspiegel 7500—9000 kg trocken ged. Stoff, bei hohem Stoffspiegel 10000—12000 kg in 24 Stunden angegeben.

Nebrich empfiehlt das Arbeiten mit niederem Stoffspiegel, d. h. die Trommel reicht nur etwa bis h h Fig. 2 an die Peripherie des Ausflussmundes in den unsortierten Stoff, und er rechnet mit dem besprochenen Apparat sicher auf 6500 bis 9000 kg tr. ged. Stoff in 24 Stunden. Es sei aber wichtig, heisst es im Prospekt, manchmal auch forciert, d. h. mit hohem Stoffspiegel (etwa ⅔ eintauchendem Ausflussmund) arbeiten zu können.

Es liegen Zeugnisse vor, dass eine Sulfatzellstofffabrik bei 0,5 mm Schlitzweite 9000 kg trocken ged. Stoff, eine andere Sulfitzellstofffabrik bei gleichen Verhältnissen 7000 kg trocken ged. Stoff durch den Apparat III in 23 Stunden sortiert hat. Der Leiter der letzteren vermeint indes, dass der Reiniger ebenso gut auf 10000 kg Sulfitstoff hätte beansprucht werden können.

Nimmt man bei 0,4 mm Schlitzweite 7500 kg trocken ged. Stoff in 24 Stunden als wirkliche Leistung an und bei niederem Stoffspiegel (bei einer Höhe h h Taf. 243, Fig. 2) 900 mm Eintauchbogen und 900 mm Bespülungsbogen der Trommel, so kommen etwa, wenn man wegen der Zwischenstege

Digitized by Google

für 52 mm Schlitzlänge 60 mm rechnet, $\frac{1800}{60}$ = 30 Schlitze in der Peripherie, $\frac{2400}{3}$ = 800 Schlitze in der Breite = 24000 Schlitze à 52 . 0,4 = 20,8 ∾ 20 qmm, also 480000 qmm = 0,48 qm freie Schlitzöffnungen in Betracht, welche bei 350facher Verdünnung in 24 Stunden 7500 . 350 = 2625000 l = 2625 cbm dünnen Stoff durchpassieren lassen sollen, d. h. in 1 Sekunde $\frac{2625}{24 \cdot 60 \cdot 60}$ = 0,0304 cbm, oder die Stoffflüssigkeit passiert die Schlitze mit $\frac{0,0304}{0,48}$ = 0,0634 m ∾ 63 mm Geschwindigkeit. Da das Hindurchgehen des Stoffes durch die Schlitze beim Bespülen nicht so energisch wie unter hydraulischem Druck oder Saugung stattfinden wird, so darf man annehmen, dass die Durchgangsgeschwindigkeit etwa zwischen 25 bis 100 mm wechseln mag.

Ein nicht zu unterschätzender Vorteil ist, dass die 30½ Liter, die in 1 Sekunde in die Trommel eintreten, durch die Schöpfschaufeln sicher und vollständig aus der Trommel geschafft werden, ohne dass die Trommel so tief im Stoff zu liegen braucht, dass der Stoff ausserhalb der Trommel wie bei anderen ähnlichen Reinigern (ohne Schöpfschaufeln) bis zur halben oder ⅔ Mundhöhe der Trommel steht, so dass durch hydraulischen Ueberdruck erst ein Austreten des gereinigten Stoffes aus den Seitenmunden erfolgt.

Nebrich sagt noch über die weiteren Vorteile seiner Apparate:

„Meine patentierten Zylindermäntel sind aus Knotenfangblechen mit genau gleichmässig gearbeiteten bezw. gefrästen Schlitzen gebildet, wodurch eine absolut genaue Sortierung erzielt wird.

Die Teilung, d. i. die Entfernung von Mitte Schlitz zu Mitte Schlitz, beträgt nur 3 mm. Dieser engeren Schlitzteilung entspricht auch die verhältnismässig hohe Leistung.

Meine Zylindermäntel sind zerlegbar gehalten und ohne jedwede Schraube auf dem Gerippe befestigt, so dass sie binnen einer Viertelstunde abgenommen, gereinigt und wieder aufgelegt werden können. Mit der Zerlegbarkeit des Mantels entfällt die Notwendigkeit, Reserveapparate für den Fall einer Reinigung aufzustellen.

Falls der Zylindermantel ausgewechselt resp. erneuert werden muss, genügt es, die erforderlich hergerichteten Knotenfangbleche zu beziehen, während man sonst den teuren, starren kompletten Ueberzug kaufen und bezahlen muss."

Zum Betriebe braucht der Apparat III 4,7 PS bei niederem und 60% mehr, also 7,5 PS, bei hohem Stoffspiegel. Das Gewicht der kompletten Teile des Apparates III beträgt 1300 kg, mit Holzkasten 2015 kg.

Die Verkaufsliste weist nach, dass bereits ca. 500 Apparate dieser Art von Ph. Nebrich geliefert worden sind.

Will man feinsten Ia-Zellstoff für Kunden oder für eigenen Gebrauch liefern, so wird der Stoff mit äusserster Sorgfalt sortiert werden müssen, und dafür haben sich die Knotenfänger der Firma Reinicke und Jasper in Cöthen (Anhalt) einen Weltruf bezüglich zweckmässiger Bauart, solider Ausführung und hoher, bester Leistung erworben. Es sind sowohl Plan- als auch Drehknotenfänger der Firma für feinste Zellstoffsortierung in sehr zufriedenstellendem Betriebe.

Für Zellstoffe empfiehlt die Firma neuerdings ihren „Reinicke"-Dreh-Knotenfang mit oszillierenden Schlagflügeln, über den ein Prospektblatt vom Februar 1906 folgendes sagt:

„Dieser Dreh-Knotenfang hat sich im mehrjährigen Betriebe für alle Papierstoffe vorzüglich bewährt und besitzt folgende Vorzüge:

1. Vorzügliche Reinigung des Stoffes, weil der allein richtige Stoffauf von unten nach oben durch den sich nur drehenden Zylinder hindurch angewendet ist.

2. Gleichmässiger und grosser Stoffdurchlass (bis 15000 Kilo in 24 Std.) bei verhältnismässig enger (0,4 mm) Schlitzweite im Zylinder, deshalb für Massenproduktion besonders geeignet.

3. Sandfang und Katzenfang sind überflüssig geworden durch diese Art des Stofflaufes, und der von diesen Apparaten ein-

Digitized by Google

genommene Raum wird somit für andere Zwecke frei.

4. Der Knotenfang kann eine volle Woche arbeiten, ohne in den Schlitzen sich zu verstopfen. Die ausgeschiedenen Knoten, Sand, Splitter etc. werden auch während des Betriebes schnell und sicher entfernt. Das Innere der Maschine ist durch mehrere Reinigungsöffnungen leicht zugänglich.

5. Der Knotenfang arbeitet geräuschlos mit geringer Tourenzahl, braucht wenig Kraft und wenig Raum zur Aufstellung.

6. Bequeme Handhabung der Maschine. Wenig Wartung nötig, da Zentralschmierung und Ringschmierlager vorgesehen sind.

7. Eine Verunreinigung des Stoffes durch die Stopfbuchs-Lagerung des Zylinders ist absolut sicher verhindert.

8. Kräftiger schwerer Bau, sowie bestes Material und solide Arbeit gewährleisten eine lange Dauer dieser Maschine und wenig Reparaturen.

9. Leichtes Auswechseln des zerlegbaren Zylinder-Mantels, der in den Schlitzen verengert werden kann.

10. Billiger Preis eines neuen zerlegbaren Zylinder-Mantels.

Die Bauart dieses Dreh-Knotenfanges ist einfach, stabil und kräftig. Auf zwei eisernen Füssen ruht fest und unbeweglich der gusseiserne Stoffbehälter, welcher mit seinen einfachen Formen grösste Zweckmässigkeit und Stabilität verbindet.

Der Knotenfang-Zylinder hat an beiden Stirnenden grosse hohle lange Tragzapfen oder Lagerhälse, welche innerhalb der Stopfbuchs-Lagerung in üblicher Weise durch Packungsschnur abgedichtet werden und noch ziemlich lang aus den Stopfbuchs-Lagerungen herausragen, um den gereinigten Stoff in Rinnen von zweckmässiger Form und Anordnung zu leiten. — Auf diese Weise wird eine Verunreinigung des gereinigten Stoffes durch Fett-, Schmutz- etc. Teile der Stopfbuchs-Lagerungen absolut sicher verhindert. Diese Schmutzteile fallen vielmehr direkt auf den Fussboden des Arbeitsraumes. — Die Stopfbuchs-Lagerungen sind auch während des Betriebes von allen Seiten sichtbar und zugänglich, weil sie völlig ausserhalb des gereinigten Papierstoffes sich befinden.

Die grossen, hohlen und langen Lagerhälse der Stirnenden des Knotenfang-Zylinders bilden je ein Rohr von ca. 300 mm Durchm. l. W., frei von Kreuzen, Naben etc., so dass der Einblick in das Innere des Zylinders auch während des Betriebes und der freie Abfluss des gereinigten Stoffes aus dem Zylinder nach aussen jederzeit gewährleistet und ebenso eine stete Kontrolle ermöglicht ist.

Der Knotenfang-Zylinder erhält nur eine drehende, nicht aber eine auf- und abgehende (d h. schlagende) Bewegung vermittels eines auf den einen Lagerhals angeordneten Stirnrades. Der Zylinder mit nur drehender Bewegung hat eine grössere Lebensdauer als die Zylinder mit schlagender Bewegung.

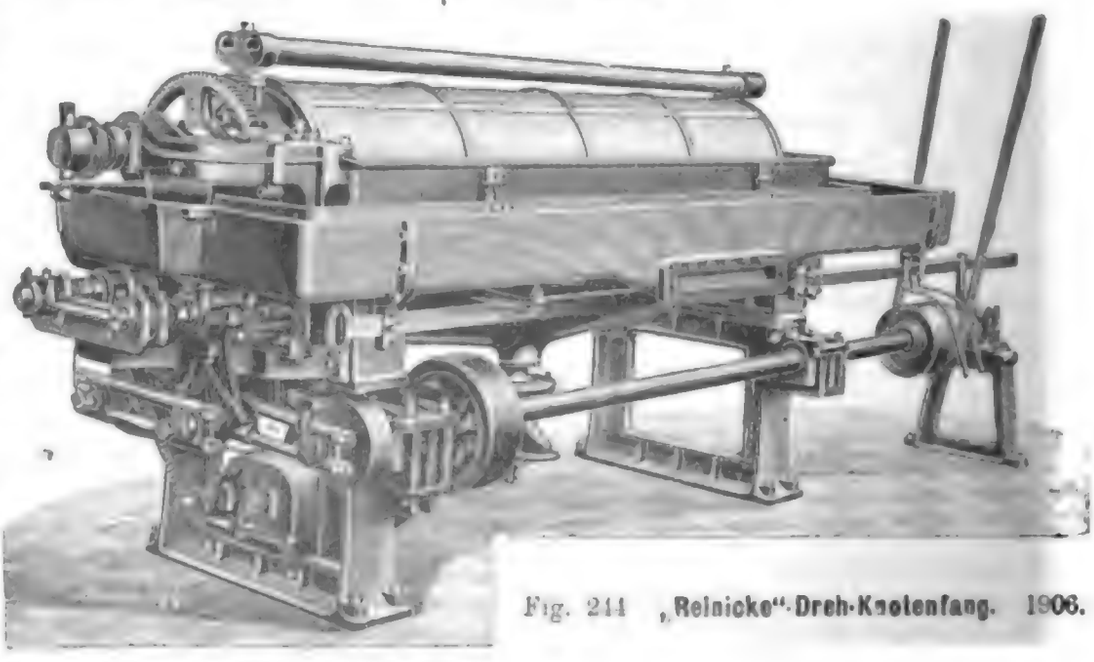


Fig. 244 „Reinicke"-Dreh-Knotenfang. 1906.

Digitized by Google

Diese Knotenfang-Zylinder werden auf zweierlei Art gebaut, und zwar nach:

a) der Zylinder ist aus starken Blechen gebaut und stellt ein einziges Ganze dar, oder

b) der Zylinder ist gebaut mit einem abnehmbaren Zylinder-Mantel aus dünnen Blechen.

Zylinder nach a können in den Schlitzen nur erweitert werden; dagegen können Zylinder nach b gebaut in den Schlitzen erweitert und verengert werden. Dieser letztere Punkt, die Schlitze ohne grossen Kostenaufwand wieder verengern zu können, ist für den Betrieb des Knotenfanges von wesentlicher finanzieller Bedeutung, weil so der Siebmantel des Zylinders durch die mehrmalige Verengerung der Schlitze bis auf den letzten Rest aufgebraucht werden kann.

Die fortlaufende Reinigung der Schlitze des Knotenfanges während des Betriebes wird bewirkt durch ein innerhalb des Zylinders oben angeordnetes, ausserhalb des Zylinders aber fest gelagertes Spritzrohr, welches durchaus sicher jeden Schlitz mit einem feinen Wasserstrahl trifft und die in den Schlitzen befindlichen groben Teile, Splitter etc. aus denselben entfernt. Das durch die Schlitze tretende Wasser nebst mitgerissenen Knoten, Splittern etc. wird von einer oberhalb und ausserhalb des Zylinders angeordneten fest gelagerten Rinne bis zu 60 pCt. aufgefangen und abgeleitet.

Unterhalb des Knotenfang-Zylinders sind im gusseisernen Stoffbehälter zwei Schlagflügel-Systeme angeordnet, welche eine oszillierende Bewegung machen.

Die Lagerung und Abdichtung der beiden oszillierenden Wellen in den Wandungen des gusseisernen Stoffbehälters ist hier bei diesem Knotenfänger in neuer, gesetzlich geschützter, eigenartiger Form ausgeführt. Die Abdichtung erfolgt ohne Packung irgend welcher Art absolut sicher. Ausserhalb der Lagerbuchsen sind die beiden oszillierenden Wellen nochmals an beiden Enden drehbar fest gelagert.

An den beiden Füssen ist in Ringschmierlagern mit auswechselbaren Bronzelagerschalen die Antriebswelle gelagert, welche an dem einen Ende einen Exzenter trägt, von welchem aus die Wellen mit Flügelplatten durch Pleuel- und Zugstange eine oszillierende Bewegung erhalten.

Das überstehende Ende der Antriebswelle erhält, wenn genügend lang, nochmals eine Lagerung, die ebenfalls aus Ringschmierlagern nebst Lagerbock besteht.

Von dieser Antriebswelle aus wird die Drehbewegung des Knotenfang-Zylinders bewirkt durch Riemenantrieb eines völlig wasserdicht eingekapselten, in Oel laufenden Reduzier-Räder-Vorgeleges, von welchem aus mittelst Kette der Knotenfang-Zylinder seine langsame Drehbewegung (ca. 1 Umdrehung pro Minute) erhält. Dieses Reduzier-Vorgelege ist unten im Fusse montiert.

Für die Zuleitung des zu reinigenden Stoffes sind an der hinteren Seite des Knotenfanges unten seitwärts am eisernen Stoffbehälter zwei Rohrstutzen angeordnet, welche gemeinsam einen schmalen hölzernen Stoffsammelkasten haben. Dieser schmale Kasten steht mit der allgemeinen Stoffleitung in Verbindung und verteilt den Stoff gleichmässig auf beide Rohrstutzen.

Zur Aufnahme und Ableitung des gereinigten Stoffes ist eine eiserne Rinne so angeordnet, dass eine Verunreinigung des reinen Stoffes durch die Stopfbuchslagerung des Zylinders unbedingt ausgeschlossen ist.

Die sämtlichen Lagerungen sind mit auswechselbaren Schalen aus Ia. Phosphorbronze versehen, dabei so gross als möglich gehalten, um den Flächendruck auf das geringste Mass zu bringen.

Reichliche, überall hinreichende Schmierung sämtlicher Reibungsflächen wird bewirkt durch eine selbsttägige, absolut sicher wirkende Zentral-Schmier-Vorrichtung, die nur in grösseren Zwischenräumen als üblich aufgefüllt zu werden braucht. Dadurch wird die Wartung und der Kraftverbrauch zum Antrieb dieser Maschine auf das niedrigste Mass beschränkt.

Sämtliche Mechanismen und arbeitenden Teile des rotierenden Knotenfanges sind

Digitized by Google

auf der Betriebsseite der Papiermaschine übersichtlich und in greifbarer Nähe angeordnet, damit der Maschinenführer mit einem Blick alles leicht übersehen und event. sofort eingreifen kann. Die einfachen Formen der Mechanismen erleichtern den Ueberblick wesentlich.

Auf den Bau dieses Knotenfanges ist die grösste Sorgfalt, nur bestes Material und solideste Arbeit verwendet worden, um den Kraftbedarf, die Abnutzung und Reparaturen auf das geringste Mass zu beschränken.

Der Stofflauf geht in der Pfeilrichtung des nebenstehenden Schnittes vor sich:

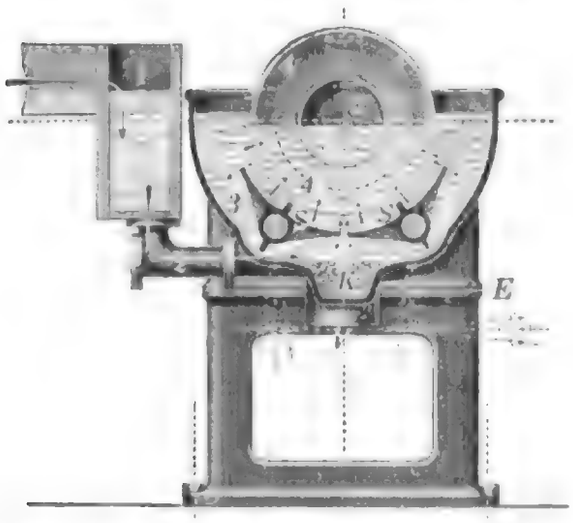


Fig. 245. „Reinicke"-Dreh-Knotenfang. 1906. Querschnitt.

Aus der höher gelegenen allgemeinen Stoffzuleitungsrinne fliesst der ungereinigte Stoff in den schmalen hölzernen Stoffsammelkasten (1) und dann durch die beiden Rohrstutzen (2) in den gusseisernen Stoffbehälter (3) unterhalb des Knotenfang-Zylinders (4) ein. Von hier aus fliesst der Stoff durch die Schlitze des Knotenfang-Zylinders in das Innere und an beiden Stirnenden desselben durch die hohlen Lagerhälse (5) des Zylinders in die aussen befindliche Stoffrinne, welche den reinen Stoff der Brustwalze bezw. dem Siebe zuführt. Auf diesem Wege unterliegt der Stoff der Wirkung der oszillierenden Schlagflügel SS, die darin besteht, dass durch die eigenartige Form und Anordnung derselben unterhalb des Knotenfang-Zylinders der Stoff erstens in solcher Bewegung erhalten wird, dass er sich nicht absetzen und zusammenballen, also keine Verfilzung bilden kann, und zweitens, dass er durch die Schlitze hindurch teils gedrückt, teils gesaugt wird.

Diese beiden Arbeitsmomente in Verbindung mit der Niveaudifferenz des Stoffes in der hoch liegenden Stoffzuleitungsrinne und dem tiefer liegenden Knotenfang-Zylinder bezw. Stoffauslauf desselben bewirken eine vorzügliche Reinigung des Stoffes und eine quantitativ ausserordentlich grosse Leistung auch bei langfaserigen Stoffen und Verwendung enger Schlitzweiten.

Der Stofflauf von unten nach oben bei diesem Dreh-Knotenfang hat den Vorteil, dass die ausgeschiedenen Splitter, Knoten, Sand (K) etc. an und für sich nach dem unteren Teile des Stoffbehälters (3), also nach dem Boden zu, sich bewegen und so allmählich nach der tiefsten Stelle gelangen, von wo dieselben durch ein Ablassventil (V) auch während des Betriebes nach Belieben leicht und schnell entfernt werden können. Der obere Teil der gesamten Stoffmasse wird auf diese Weise stetig und zum grossen Teile von den gröberen Teilen befreit, ohne dass dieselben bis an die Knotenfangplatten des Zylinders (4) gekommen sind. Diese Art des Stofflaufes haben wir als die zweckmässigste Stoffführung erkannt und angewendet, sowie durch eine mehr als 25jährige Praxis beim Bau und Betriebe unseres rotierenden Knotenfanges, System Reinicke & Jasper, D. R.-P Nr. 9625 bestätigt gefunden."

Bei den S. 507/8 aufgeführten „Vorzügen" soll dieser Knotenfänger bei 0,4 mm Schlitzweite 15 t Papierstoff in 24 Stunden durchlassen, ohne Sandfang und Knotenfang nötig zu haben.

Für feine Zellulose-Sortierung gibt mir die Firma in einem Schreiben vom 11. März 1903 bei 0,4 mm Schlitzweite, je nach der Kochung, **5 bis 6 t** tr. ged. Stoff in 24 Stunden bei 1,5 bis 2 PS Kraftertordernis als Leistung an. Der im Gerippe äusserst stabil gebaute Zylinder hat 2400 mm Arbeitsbreite, 600 mm Durchm. Er ist mit abnehmbarem Siebmantel ver-

Digitized by Google

sehen, aus 6 Segmenten bestehend, die mittelst Ziehbändern festgehalten werden. Diese Segmente bestehen aus 2 mm starken Phosphorbronzeblechen, deren Schlitze nach Abnutzung verengert werden können. Auf Wunsch werden die Zylinder auch aus 5 mm starkem Blech ohne Gerippe, d. h. mit nicht abnehmbarem Mantel gefertigt, wie sie sich bisher gut bewährt haben.

Ein „Reinicke"-Dreh-Knotenfang kostet ungefähr 4500 Mark.

Entwässerungstrommeln.

Sollen in 24 Stunden 20 000 kg tr. ged. Stoff in 400facher Verdünnung über die Schlemmrinnen und durch 3—4 Zellulosereiniger gehen, so haben wir etwa 8 000 000 l = 8000 cbm Flüssigkeit.* Soll diese Flüssigkeitsmenge auf 2½ pCt. Stoffgehalt gebracht werden, so heisst das, sie auf eine 40fache Verdünnung herabbringen oder 800 000 l = 800 cbm daraus herstellen; es sind in 24 Stunden 8000 cbm — 800 cbm = 7200 cbm Wasser auszuwaschen. In der Stunde müssen $\frac{7200}{24}$ = 300 cbm Wasser ausgewaschen werden und hierzu die nötigen Entwässerungs-Einrichtungen vorhanden sein.

Füllner baut seine Entwässerungstrommeln (S. 501, Fig. 237) für diesen Zweck in folgender Dimension: 1500 mm Durchm., 1500 mm breit. Bei 12 Umdrehungen in der Minute oder 0,9 m/sek. Umfangsgeschwindigkeit sollen 2 solcher Trommeln genügen, um 20 000 kg tr. ged. Stoff einzudicken, d. h. eine dieser Trommeln wäscht in 1 Stunde 150 cbm, in 1 Minute 2½ cbm und in 1 Sekunde 41⅔ l Wasser aus. Der Antrieb dieser Trommeln geschieht nach einer dem Verfasser vorliegenden Zeichnung mittelst Stirnräder und Riementriebes, welche nach der Rechnung etwa 4½—5 PS übertragen lassen.

Das für Erzielung eines reinen Ia. Stoffes als bestbewährtes Verfahren für Zerfaserung und Reinigung von Zellstoff ist nach Ansicht des Verfassers folgendes:

Der gut und gleichmässig gekochte Stoff geht durch einen Trockenquirl, ferner durch einen Nassquirl, dann durch einen Ast- und Knotenfänger, wird dabei auf das 350- bis 400fache verdünnt und passiert die Schlemmrinne, die Zellstoffreiniger oder Knotenfänger, wird nunmehr auf das 40fache des lufttrockenen Stoffes durch Waschtrommeln entwässert und gelangt mit 2½ pCt. tr. ged. Stoff in die Bütten der Entwässerungsmaschinen oder erst in die Bleichholländer und dann in die Bütten der Entwässerungsmaschinen.

Die Rührbütten

sind als Regulier- und Vorrats-Stoffbehälter aufzufassen, welche Unregelmässigkeiten beim Zuführen des Stoffes in den Trockenquirl und vorübergehende Stillstände der Zerfaserungs- und Reinigungsanlagen und der Entwässerungsmaschine ausgleichen.

Zweckmässig soll der Stoff 2½ pCt. tr. ged. Stoff enthalten.

Eine liegende Rührbütte grösster Art hat 35—40 cbm Inhalt. Bei voller Füllung kann sie etwa 800—1000 kg Stoff aufnehmen, also den Vorrat von ¾ bis 1 Stunde. Zwei derartige Bütten enthalten für etwa 1½ bis 2 Stunden Stoffvorrat.

Gewöhnlich sind die liegenden Bütten gleich mit der Reguliervorrichtung der Stoffzuteilung für die Entwässerungsmaschine ausgestattet, was nur zu empfehlen ist.

Bei Verarbeitung ungebleichten Stoffes wird man sich mit einer Bütte begnügen können. Soll gebleichter Stoff verarbeitet werden, so wird man besser zwei Bütten anlegen, um je eine ganze Holländerfüllung auf 2½ % verdünnt möglichst schnell ableeren zu können. Die Eindickung im Bleichholländer ist höherprozentig, daher muss am besten beim Ableeren des gebleichten Stoffes gleich die Verdünnung im richtigen Masse erfolgen.

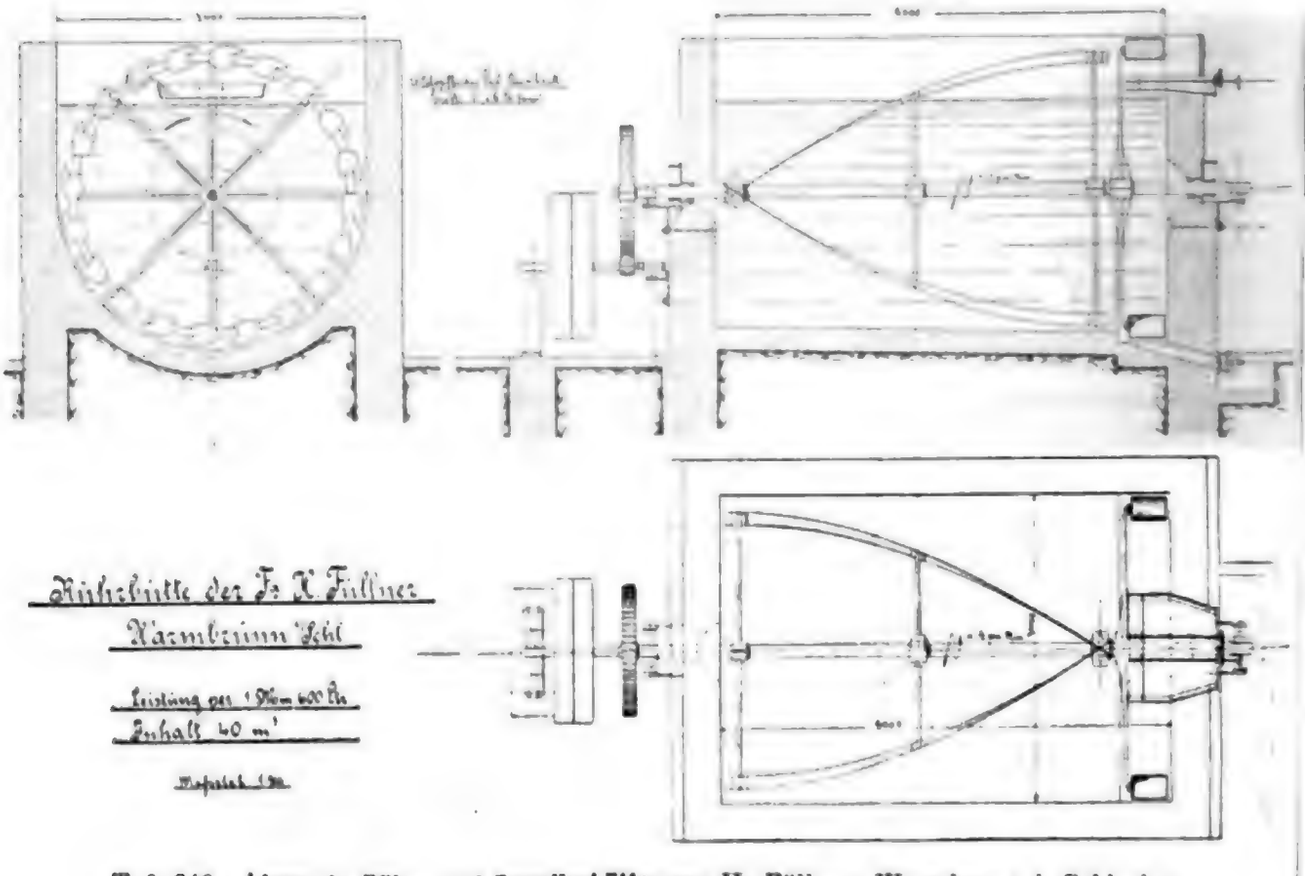
Taf. 246, S. 512, gibt in Längsschnitt, Grundriss und Querschnitt eine liegende Rührbütte von 40 cbm flüssigem Inhalt, also für etwa 1000 kg tr. ged. Stoff.

* Man vergl. S. 501, linke Spalte unten.

Digitized by Google

Wie aus der Abbildung hervorgeht, sind die Dimensionen der Bütte 5 m Länge, 3,4 m Breite, 3,4 m Tiefe. Die Wände der Bütte sind in 0,4 m starkem Zementmauerwerk aufgeführt. Die 5 Umdrehungen in der Minute machende starke Rührwelle geht durch Stopfbüchsen in den Kopfwänden und ist ausser in diesem noch in 2 äusseren Lagern solide gelagert. Der Antrieb der Welle geschieht durch Stirnräder und Riemenscheiben, deren Verhältnisse eine Uebertragung von 5 bis 5,5 PS gestatten.

Die Welle trägt 3 Rührarme mit den Rührlatten und das Schöpfrad mit 20 Schöpfbechern (Patent Steinbock), welche ein vollständiges Ausschöpfen der Bütte bei stets gleichbleibender Förderung in den oberen Fang- und Regulierkasten gestatten. Die Regulierbarkeit wird durch eine im Kasten verschiebbare Blechwand in bekannter Weise bewirkt. Von der Kastenseite rechts findet durch eine (nicht mitgezeichnete) genügend grosse Oeffnung mit Rohrverschluss der regelmässige Stoffabfluss nach der Entwässerungsmaschine statt. In der Becherversenkung der Bütte (rechts unten) ist ein Abflussrohr für das Spülwasser im Mauerwerk ausgespart, welches durch einen Verschlusskopf abgedichtet ist. Beim Reinigen der Bütte wird der Verschlussdeckel abgenommen.



Taf. 246. **Liegende Rühr- und Regulierbütte** von H. Füllner, Warmbrunn i. Schlesien.

Stehende Rührbütten anzuordnen, empfiehlt sich weniger, denn diese müssen für 40 cbm Inhalt bei 2½ m Stoffhöhe etwa 4,6 m, bei 2 m Stoffhöhe sogar 5,1 m Durchmesser erhalten. Der Einbau und Antrieb der Rührwerke für diese macht sich schwieriger, und es wird eine besondere Reguliervorrichtung zwischen den Bütten und der Entwässerungsmaschine notwendig.

Die Einrichtung wird also, abgesehen von der grösseren verlangten Bodenfläche, unnütz kompliziert, Antrieb und Reinhaltung werden schwieriger.

Digitized by Google

Das Entwässern der Zellstoffe.

Eine an sich billige Entwässerungsart ist die in Absitz- oder Abtropfkästen. Es sind dies im Grundriss rechteckige, 2—3 m hohe, am besten überwölbte, mit sauber geputzten Zementmauern umgebene Räume im Keller oder Souterrain der Fabrik, die oben eine Stoffeinlassöffnung und nach einem Arbeitsgange hin eine 700—900 mm weite Tür zum Auswerfen des Stoffes besitzen. (Der Arbeitsgang ist zweckmässig mit einem versenkten Schienengeleise für Stoffwagenbetrieb eingerichtet, welches die bequeme Beförderung des noch $^9/_{10}$—$^{11}/_{12}$ des Gewichtes aus Wasser bestehenden Kastenstoffes nach einem Aufzuge zum Transport an die Holländer ermöglicht.)

Die Tür-Seitenwangen besitzen Schlitze zum bequemen Einschieben und Entfernen von Vorsatzbrettern, damit die Kästen allmählich bis nahe an die gewölbte Decke mit Stoff gefüllt werden können. Der Boden der Kästen ist mit Filtriersteinen dicht ausgelegt. Diese Steine sind unten hohl geformt, so dass sie, auf ebenem, etwas geneigtem Zementboden verlegt, ein Ablaufen des Wassers nach einem etwas vertieften Abzugskanal gestatten.

Die Filtriersteinfabrik W. Schuler in Jsny (Württemberg) liefert für ungebleichte Stoffe in Zement gepresste Steine in Grösse von 31 × 15,5 × 4,3 cm; in denselben befinden sich auf den qdm 144 kegelförmig nach unten erweiterte Löcher von 1—$1^1/_2$ mm oberer Weite. Für gebleichte Stoffe liefert die Firma gebrannte, glasierte, säure- und laugenbeständige Filtriersteine in Grösse von 29 × 14,5 × 4,3 cm mit Löchern gleicher Weite und gleicher Lochzahl. Vereinzelt werden solche Steine auch mit 2 mm oberer Lochweite verlangt.

Nach der Erfahrung enthält 1 cbm Absitzkastenraum etwa 100 kg Holzzellstoff und etwa 120 kg Strohstoff. Dabei beträgt der Trockengehalt des Absitzstoffes nach Versuchen des Verfassers etwa 10%. Für Aufnahme einer Tagesproduktion von 20 000 kg Sulfitzellstoff sind also etwa 200 cbm Kastenraum erforderlich. Bei 4 m Länge, 4 m Breite und $2^1/_2$ m Netto-Füllhöhe oder 40 cbm Inhalt der Kästen liesse sich eine Tagesproduktion in 5 solcher Kästen unterbringen. Gewöhnlich sind diese Kästen, um an Souterrain- oder Kellerhöhe zu sparen, 0,5 bis 0,8 m in den Boden vertieft eingebaut.

Das selbsttätige Entwässern in diesen Kästen hat den Vorteil, dass man den flüssigen Stoff aus den Schwemmrinnen, wenn man auf eine weitere Reinigung durch Zellulose-Reiniger verzichtet, gar nicht oder nur sehr wenig einzudicken braucht, vorausgesetzt, dass man bei Vorhandensein mehrerer Kästen Gelegenheit hat, mit dem Einlaufen in die einzelnen zu wechseln, damit Zeit zum Abziehen der grossen Wasserquantitäten bleibt.

Dem Vorteil der selbsttätigen Arbeit steht die geringere Reinheit des Stoffes und die unvermeidliche teure Handarbeit der Kastenentleerung gegenüber, so dass diese Art des Betriebes nicht in allen Fällen zu empfehlen ist.

Bei Selbstverwendung des ungebleichten Sulfitstoffes zu geringen Druck- etc. Papieren kann die Arbeit mit Absitzkästen am Platze sein und leistet Vorteile, da man an Ausbeute gewinnt und Regiekosten spart.

Wichtig und erspriesslich ist die Einrichtung der Abtropfkästen auch, wenn der Stoff gebleicht werden soll, da es möglich ist, in solchen Kästen eine langsame Nachbleiche zu bewirken. (Siehe später: Bleichen.)

Will man Zellstoffe in Pappen- oder Schabstoff-Form bringen, so kann man sich der Rundsieb-Stoffentwässerungsmaschine, wie sie im vorigen Abschnitt III A Holzschliff S. 117 u. f. beschrieben und in Fig. 60 abgebildet ist, bedienen.

Diese Maschine wird nicht mehr als $33^1/_3$ = 35% tr. ged. Stoffauspressung erzielen lassen, jedoch kann man bei stärkerer Bauart, wie sie die III A, S. 291 abgebildete Maschine aufweist, 40—45% Trockengehalt erreichen. Schabstoff bis zu 50% Trockengehalt lässt sich durch Vorlegen einer starken Nass-Filzpresse vor die Gautsche erreichen.

Der Vorteil einer energischen Stoffauspressung liegt auf der Hand. Wie wir beim Auswringen von Wäsche (Hemden etc.) bemerken, dass bei dieser energischen Auspressung das ablaufende Wasser Verunreinigungen von Seifenlösung und Schmutz enthält, während beim Spülen dieser Wäsche in grossen Wassermengen das Wasser ganz klar bleibt, so ist das Entwässern oder das Abpressen des Wassers vom Zellstoff ebenfalls als letzter, sehr energischer und wirksamer Reinigungsprozess aufzufassen.

Um welche Quantitäten abgepressten Wassers es sich hierbei handelt, wird uns klar aus folgender Ueberlegung. Es wird angenommen, dass der Büttenstoff 2½% lufttrockenen Stoff enthält (1 Teil Stoff auf 40 Teile Brei). Um von der Entwässerungsmaschine gut verarbeitet zu werden, ist der Stoff auf 1,43%igen (1 Teil Stoff auf 70 Teile) Brei zu verdünnen.

Es enthält 1 kg lufttrockener Stoff

bei pCt Trockengehalt	Liter Wasser	Es sind also Liter Wasser abzupressen.
1,43	70	—
33⅓	2	68
35	1,35	68,15
40	1,5	68,5
45	1,22	68,78
50	1	69

Die Entwässerungsmaschine hat also das 68- bis 69-fache Gewicht des täglich erzeugten lufttrockenen Stoffquantums fortzuschaffen.

Soll die Anlage 20000 kg Stoff täglich erzeugen, so ergibt sich, dass die Nasspartie der Entwässerungsmaschine 1360 bis 1380 cbm Wasser täglich abgibt. In vielen Fabriken wird, wie schon bemerkt, ein Teil dieses Wassers als Verdünnungswasser für den Stoff in den Schwemmrinnen verwendet, macht also in diesem Falle nur einen Kreislauf.

Der in Pappen von den Rundsiebmaschinen abgenommene oder als Schabstoff gesammelte Stoff lässt sich bequem einige Zeit aufbewahren und nach Bedarf in Bleichholländern oder Ganzzeugholländern auflösen.

Will man von der Rundsiebmaschine abgenommene Pappen trocknen, um sie lange aufbewahren oder vorteilhaft weit versenden zu können, so kann dies in Lufttrockenschuppen oder in künstlich geheizten Pappentrocknereien geschehen, wie dies III A S. 170—201 ausführlich beschrieben und durch Abbildungen verdeutlicht ist.

Handelt es sich aber darum, in möglichst ökonomischer Weise den ausgepressten Stoff vom letzten Wasser zu befreien, so ist der hier angegebene Weg nicht als zweckmässig zu bezeichnen, wenngleich die Trocknung an reiner atmosphärischer Luft für Erhaltung der Qualität des Stoffes als bestes Mittel der letzten Entwässerung anerkannt werden muss. Schon das Klima Europas macht die Anwendung dieses Mittels im regelmässigen Grossbetrieb unmöglich; man ist gezwungen, mit künstlich erwärmter Luft in Trockenhäusern (III A, S. 195), Trockenkanälen (III A, S. 176) oder Trockentürmen (III A, S. 178) zu trocknen. Wegen der mancherlei Uebelstände solcher Lufttrocknereien haben dieselben in der Zellstofffabrikation bisher keinen oder selten Eingang gefunden.

Auch die Rundsieb-Entwässerungsmaschine dürfte nur noch selten in Zellstofffabriken anzutreffen sein. Man gibt der Arbeit mit Langsieb-Entwässerungsmaschinen ohne und mit Zylinder-Trockenpartie den Vorzug. Vorstehend auf S. 488/89 Taf. 222 war schon einer Langsieb-Entwässerungsmaschine (Pappenmaschine) im direkten Anschluss an eine 50—60 m lange Schwemmrinne gedacht, wie sie Ende der 80er Jahre arbeitete.

Der Kasten vor P im Grundriss Taf. 222 enthielt keinen Knotenfänger, sondern war nur ein Vorkasten, aus dem der Stoff ruhig auf das Langsieb der Pappenmaschine übertrat. Die Pappenmaschine selbst bestand aus kurzer Siebpartie: Brustwalze,

Digitized by Google

220 mm Durchm., 1430 mm breit, Registerwalzen, 2 Saugern, Gautsche $\frac{365}{225}$ Walzen-Durchmesser, 1430 mm breit, sie hatte 5½ m lange (2.7 × 2,5 cm) Deckelriemen, keine Schüttelung und arbeitete mit 1,21 m breitem und 8,05 m langem Sieb Nr. 30, drelliert und galvanisiert. Es folgte eine Nasspresse mit Walzen von $\frac{240}{240}$ mm Durchm.; hinter derselben wurden die Zellstoffrollen (für eigenen Bedarf) auf einer zylindrischen Rollstange mit Stabbeilage selbsttätig durch den Filz aufgewickelt. Später wurde für Versandstoff ein dreizylindriger Füllnerscher Trockenapparat, sowie ein Loch- und Roll-Apparat aufgestellt. Die Trockenzylinder hatten je 1,5 m Durchmesser; es stand also bei 1,21 m Arbeitsbreite eine Nettotrockenfläche von

$$3 \times 1{,}5 \times \pi \times 1{,}21 = 17{,}1 \text{ qm}$$

zur Verfügung.

Die Heizung erfolgte mit Dampf von 2½ Atm. Ueberdruck (= 135,5° C).

Bei näherer Untersuchung stellte Verfasser folgende Verhältnisse fest: Die Stoffbahn wog 300 g/qm (90% lufttrocken), sie lief mit 8 m/Min. Es wurden also 2,9 kg-Min oder 174 kg/Std. 90% lufttr. Stoff fertig. Das Sieb mit den Saugern und der Gautsche entwässerte etwa 12 cbm Stoffbrei in Pappe. Die obere Gautschwalze presste mit 200 + 560 = 760 kg (à cm Breite mit 6,28 kg) Druck. Hinter der Gautsche enthielt die Pappe 23,5% lufttrockenen Stoff. 76,5% Wasser; hinter der Presse mit 530 + 2870 = 3400 kg ≈ 28 kg/cm Druck erhielt man 45% lufttr. Stoff, 55% Wasser. Von diesem Wasser wurden 45% weggetrocknet, d. h. in einer Stunde sind 174 kg Wasser verdampft worden, um den Stoff 90% lufttrocken zu machen. Die vom ersten Zylinder verdampfte Wassermenge betrug 40 kg, die vom zweiten 62 kg, die vom dritten 72 kg. Es wurden demnach verdampft von 1 Quadratmeter pro Stunde: Zylinder I ≈ 7 kg. Zylinder II ≈ 10,9 kg, Zylinder III ≈ 12,6 kg Wasser, durchschnittlich 10,2 kg pro qm Trockenfläche in der Stunde. Diese einfache, verhältnismässig billige Entwässerungs- und Trockenanlage leistete in 23 Arbeitsstunden rund 4000 kg 90% lufttrockene oder 3600 kg lufttr versandfertig gerollte Ware

Die Trocknung erscheint etwas forciert; man ist daher allmählich zu stärkerer Auspressung mit Gautsche und 2 bis 3 Pressen und Trocknung bei geringen Temperaturen mit vielzylindrigen Trockenapparaten übergegangen.

Eine grössere, empfehlenswertere Entwässerungs- und Trockenmaschine für Zellstoffe ist S 516 Taf. 247 oben im Aufriss, unten im Grundrisse dargestellt, wie sie in den letzten Jahren mehrfach von der Firma H. Füllner, Maschinenbauanstalt in Warmbrunn (Schlesien), ausgeführt ist.

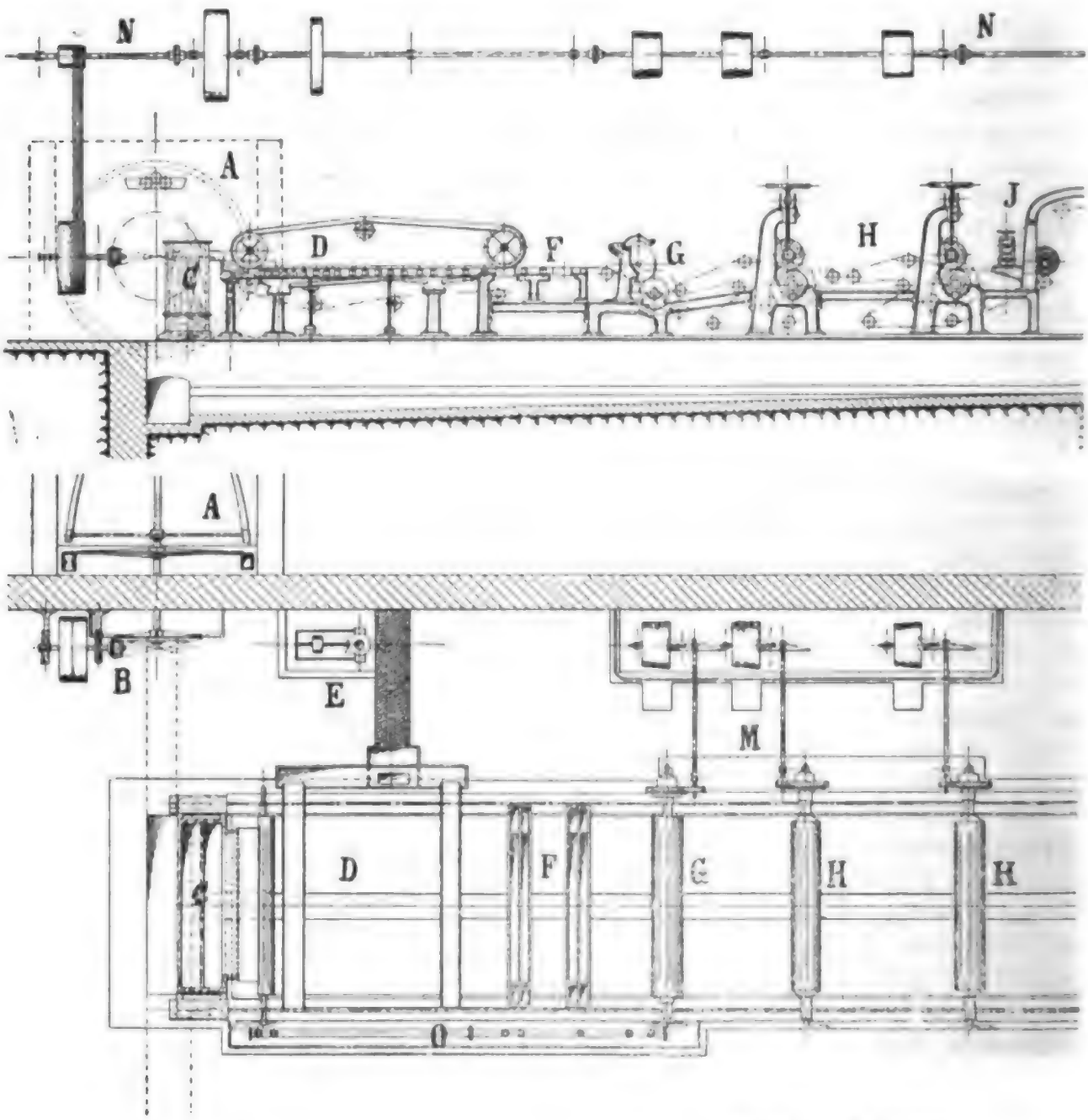
A Rühr- und Regulierbütte, B Antrieb zur Bütte, C Stoffmisch- und Vorkasten, D Registerpartie mit Brustwalze, Registerwalzen und Deckelriemen, Siebwasserschiff, E Siebwasserpumpe, F zwei Saugapparate, G Gautsche, H H zwei Filzpressen, I Loch- und Rolleinrichtung für feuchten Stoff. K Trockenapparat mit 13 Zylindern à 1,25 m Durchmesser. L Bogenschneideapparat, bestehend aus Längsschneider, Zugpresse und Querschneider, M Räderantriebe für die Einzelgruppen der Maschine, N Wandtransmission, O Wasserrohr für die Nasspartie, P Dampfrohr für die Trockenpartie. Diese Maschine presst die Stoffbahn bei 600 g/qm lufttr. Schwere, 2100 mm breit und mit 7 m/Min. arbeitend, bis zu 50% Trockengehalt aus und liefert 13000 kg lufttr. Stoff in 24 Stunden feucht oder nach Durchlaufen der Trocken- und Schneidapparate in rechteckig beschnittenen lufttrockenen Tafeln (Format 700 × 1000 mm),

Die Trockenzylinder arbeiten o h n e Trockenfilze.

Bei obiger Leistung ist vorausgesetzt, dass mit direktem Dampf von 1½ bis 2 Atm. Ueberdruck gearbeitet wird.

Man erkennt, dass gegen die oben erwähnte alte Einrichtung mit 3 Trockenzylindern hier mit 13 Zylindern à 1,25 m Durchm. und 2,1 m Arbeitsbreite, d. h. mit 107,2 qm Trockenfläche in 24 Stunden

Digitized by Google



Taf. 247. H Füllners

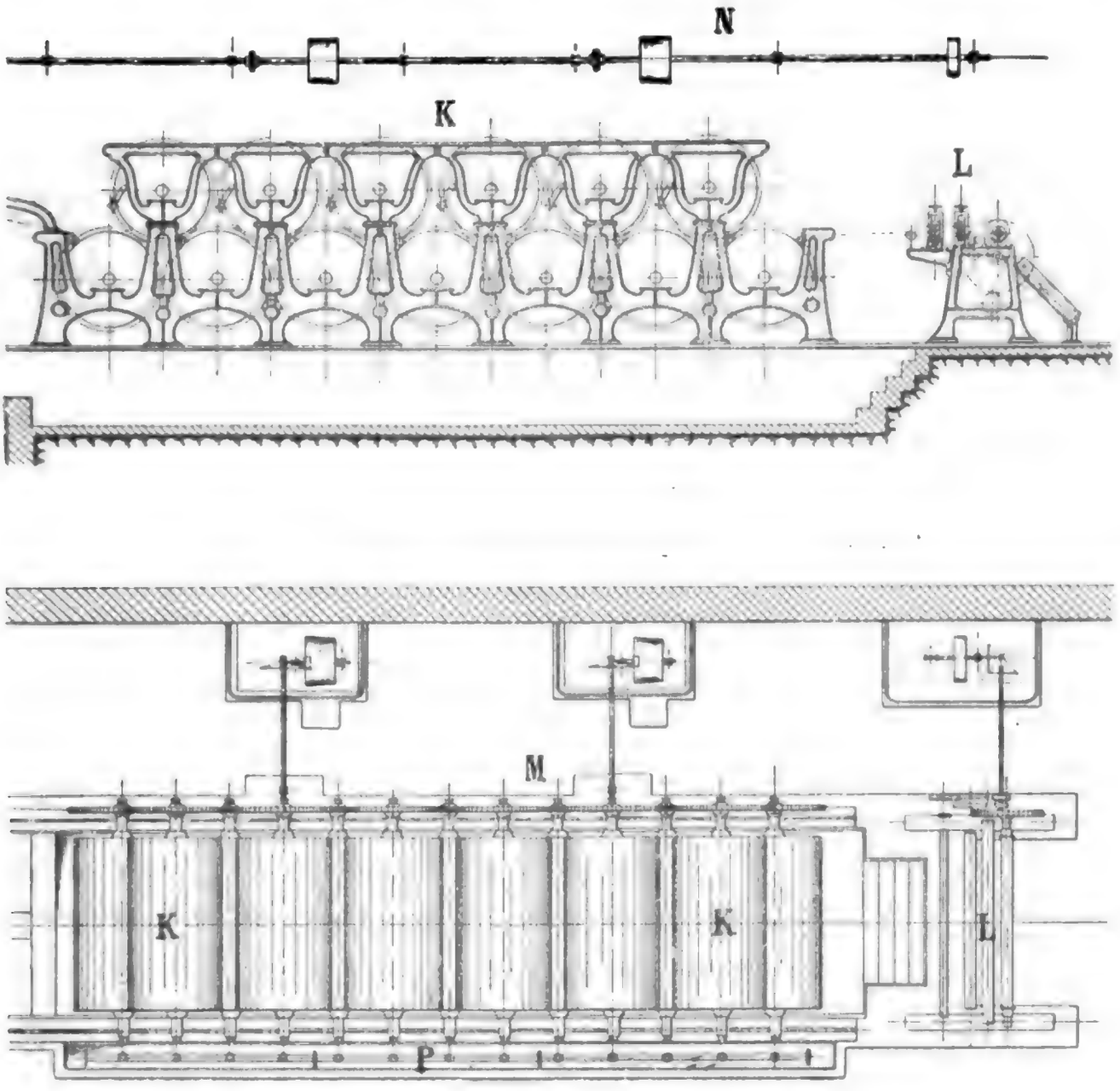
13000 kg Wasser (26000 kg ca. 50% lufttr. Stoff in 13000 kg lufttr. Stoff) verdampft werden, d. h. pro qm/Std. nur 5 kg Wasserverdampfung, was naturgemäss mit einer niedrigeren Trockentemperatur möglich ist.

Die genannte Firma Füllner in Warmbrunn hat Maschinen bis zu 2600 mm Arbeitsbreite und 32 Trockenzylindern gebaut. Sie führt soeben eine Maschine für 3000 mm Arbeitsbreite mit 36 Trockenzylindern aus, welche in 24 Stunden etwa 54000 kg Zellstoff trocknen soll.

Die Leistung dieses letzten Trockenapparates wäre dann pro qm und Stunde $\frac{54000}{424 \cdot 24} = 5{,}3$ kg Wasserverdampfung, was nach den gewonnenen Erfahrungen zu ermöglichen sein dürfte.

Versandfertig machen. Die feuchten oder trockenen Zellstoffrollen werden in weisses Ausschusspapier und Packpapier eingeschlagen und verschnürt. Die Zellulosepappen werden unter einer Packpresse stossweise zusammengepresst, in gleiche Papiere verpackt und mit Eisenbändern verschnürt, um so, gegen Staub

Digitized by Google



Zellstoff-Entwässerungs- und Trockenmaschine. 1905.

und Verschmutzung geschützt, an die Papierfabriken versendet zu werden.

Ueber Spindel- und hydraulische Pressen, wie sie als Packpressen auch für Zellulosepappen zweckmässig verwendet werden, finden sich Beschreibungen und Abbildungen im Kapitel III A, S. 118/20. Man kann diese Pressen mit Hand- und Maschinenbetrieb ausstatten und betreiben.

Auf den Seiten 518/19 ist eine vollständige Zellstofffabrik für 20 t Tagesproduktion ungebleichter Sulfit-Zellulose dargestellt und eine kurze Erklärung beigefügt.

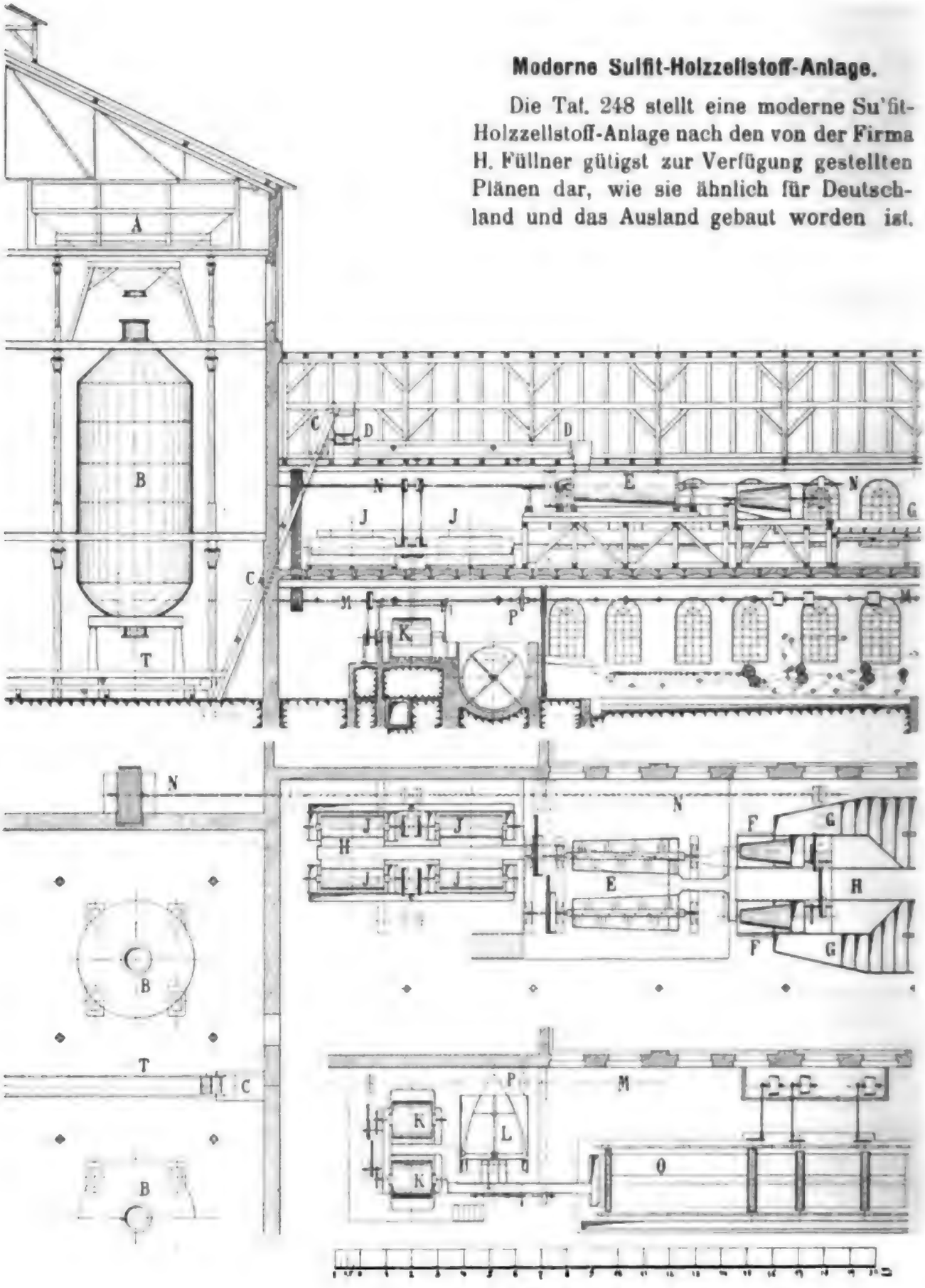
Entharzung des Sulfitzellstoffes. (Nachtrag zu den Schwemmrinnen.) Statt des S. 496, rechte Spalte, erwähnten Engelmayerschen Entharzungsapparates kann man mit Vorteil viele quer über den Schwemmrinnen angeordnete Schaumlatten benutzen. An diese Latten sind alte Filzstreifen mit Kupferstiften befestigt, welche etwa 10 cm breit auf dem dünnen Stoffbrei aufliegen. Die oben auf dem Stoff schwimmenden Harzteilchen setzen sich im Filze fest und werden so dem Stoff entzogen.

Fortsetzung S. 520.

Digitized by Google

Moderne Sulfit-Holzzellstoff-Anlage.

Die Taf. 248 stellt eine moderne Sulfit-Holzzellstoff-Anlage nach den von der Firma H. Füllner gütigst zur Verfügung gestellten Plänen dar, wie sie ähnlich für Deutschland und das Ausland gebaut worden ist.



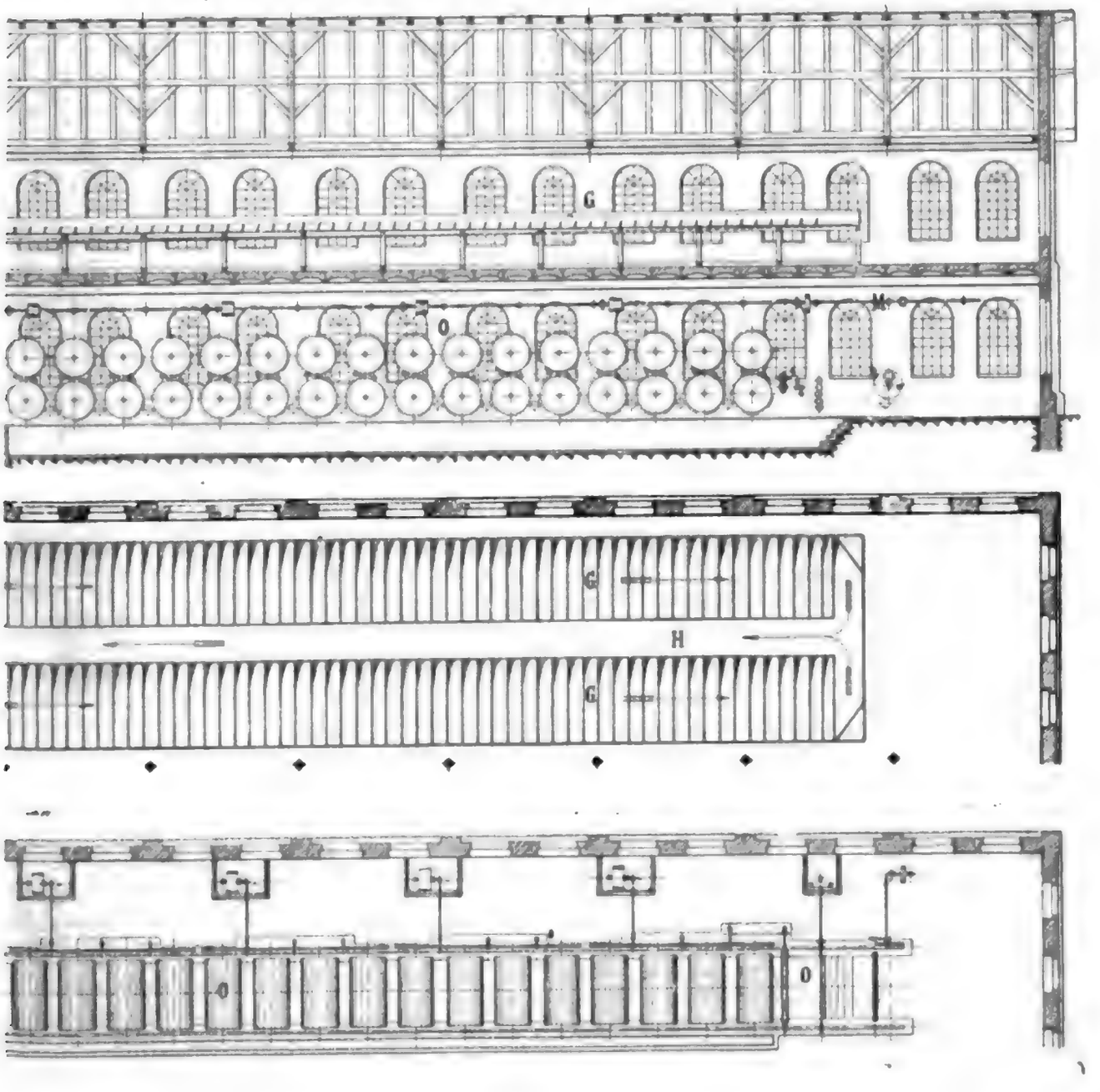
Taf. 248. Sulfit-Holzzellstoff-Fabrik ausgeführt von

Digitized by Google

Erklärung des Dispositionsplanes dieser Sulfit-Holzzellstoff-Fabrik für 20 t Produktion in 24 Stunden.

Oben: Längsschnitt durch die Anlage; Mitte: Grundriss des I. Stockes; Unten: Grundriss der Papiermaschine im Erdgeschoss.

A Vorratskasten für Kochholz, B Kocher, C Elevator, D zwei parallelle Sortiergurte, E zwei offene Quirle, F zwei Astfänger, G zwei Schwemmrinnen, H Rinnen für Rückleitung des dünnen Stoffes, J vier Zellulose-Reiniger, K zwei Entwässerungstrommeln, L Rührbütte, M Transmission für Entwässerungstrommeln, Rührbütte und Papiermaschine, N Haupttransmission im I. Stock, O Entwässerungs- und Trockenmaschine, P Reibungskupplung für Aus- und Einrücken der Papiermaschine, T Transportgurt für den Kochstoff.



der Maschinenbauanstalt **H. Füllner, Warmbrunn** i. Schlesien.] [Produktion 20 t in 24 Stunden. ▮ 1905.

Digitized by Google

Türk-Karlsruhe sagt über Harz und Harzflecke im Sulfitstoff*, welcher aus sehr harzreichem nordischen Fichten- und Tannenholz fabriziert ist:

„Dieser Stoff enthält so viel Harz, dass dessen Entfernung mit der Engelmayerschen Einrichtung oder mit Filzstreifen nicht ermöglicht werden kann. Es treten häufig plötzlich dunkle Harzflecke im Stoffe auf, welche beim Trocknen des Stoffes auf Zylindern 1 bis 2 cm grosse schwarze, pechähnliche Flecke ergeben.

Bei mikroskopischer Untersuchung erweisen sich die Harzflecke als aus schön hellgelben Harzteilchen bestehend, die mit Schmutzteilen durchsetzt sind. Das Harz im Stoff wirkt also wie ein Schmutzfänger und nimmt alle Unreinigkeiten aus den Sulfitlösungen und dem Fabrikationswasser auf.

Ein Mittel zur Beseitigung dieser sehr lästigen Nebenerscheinung ist nicht bekannt."

Die wenigen Fabriken, welche das harzreiche deutsche Kiefernholz in Sulfitstoff umwandeln, sorgen nur dafür, dass abgelagertes Holz zur Verwendung kommt.

Es scheint, dass das Harz durch monatelanges Lagern sich derart verändert, dass es beim Sulfitkochprozess nicht mehr zu der lästigen Nebenerscheinung Veranlassung gibt.

Mess- und Kontrollapparat
für Laugen und Sulfitlösungen.
System Dietz-Meyer.**
(Nachtrag zu den Armaturen der Laugenherstellung)

Dieser Fig. 249 dargestellte Apparat dient zur genauen Höhenabmessung des Standes einer Flüssigkeit in Reservoiren, Kochkesseln, Sammelgefässen und Vorwärmern mittelst eines Standglases a mit daran befestigter Skala. Das spezifische Gewicht oder die Grade Bé der Flüssigkeit werden an einer Senkspindel (in dem Standglase schwebend) erkannt. Durch die 3 Dreiwegehähne g, h und i und die Verbindungsrohre m und l, sowie den Ablasshahn f kann man Flüssigkeitsproben vom Boden, von der Mitte und von der Oberfläche eines Reservoirs entnehmen und deren spezifisches Gewicht nach Schliessen

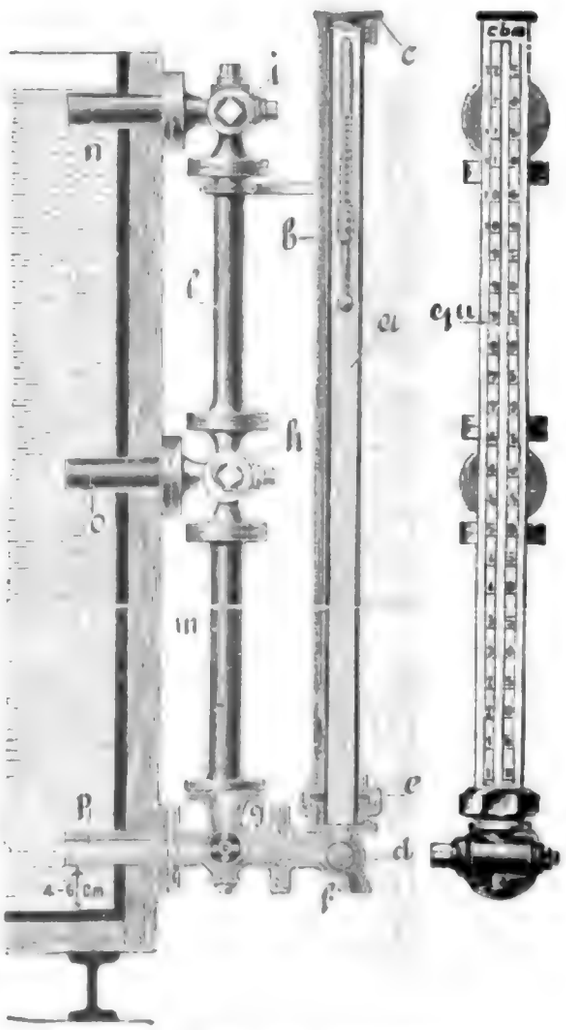


Fig. 249. Mess- und Kontrollapparat, Dietz-Meyer. D. G. M.

des Probehahns und entsprechender Handhabung der Dreiwegehähne feststellen. Es kann die ungefähre Durchschnittsstärke durch stufenweises Füllen des Standglases, je 1/3 von unten, 1/3 aus der Mitte und 1/3 von oben bestimmt, schliesslich auch die Quantität der abgelassenen Flüssigkeit aus der Skaladifferenz berechnet werden.

---

* Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1902 S. 1264/65.

** Zu beziehen durch P. Suckow & Co. in Breslau.

Digitized by Google

Bleichen der Zellstoffe und Bleich-Einrichtungen.

Die ältere Hadernstoff-Bleichmethode mit aus Braunstein und Salzsäure oder Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure selbsterzeugtem gasförmigen Chlor (Gasbleiche) schien sich Ende der 80er Jahre des 19. Jahrhunderts auch als vorteilhaft in einigen Zellstofffabriken einführen zu wollen, indessen ist man nach dem, was neuerdings darüber bekannt wurde, ganz davon abgekommen, da diese Bleichmethode viele Uebelstände, hohe Verluste und hohe Kosten mit sich bringt.

Die feuchten Zellstoffblätter werden erst nach sehr langer Zeit vom Chlorgas vollständig durchdrungen, daher werden die äusseren Stoffschichten zu stark, die inneren meist nicht genügend gebleicht.

Die gemauerten Bleichräume sind schwer dicht zu halten, so dass fortlaufend, besonders aber nach Beendigung des Bleichens, durch Austreiben der Gase mittelst Ventilation viel Chlorgas verloren geht. Die Entfernung der die Gesundheit der Arbeiter gefährdenden Chlorgasreste aus den Räumen ist aber nicht in erwünschter Vollständigkeit möglich. Die erforderlichen hölzernen Gestelle der Bleichräume werden stark angegriffen, verzehren viel Chlor und gehen schnell zu Grunde.

Die Selbstherstellung des Chlorgases ist für den Stoff- und Papierfabrikanten endlich eine höchst lästige Operation, besonders da es schwer hält, die dafür erforderlichen Apparate genügend dicht zu halten.

Es ist daher genügend, an dieser Stelle nur die Bleiche mit Chlorkalk oder die Nassbleiche zu behandeln.

Bei dieser Nassbleiche wird eine klare Lösung von Chlorkalk mit dem wässerigen Halbzeugbrei vermischt, so dass jede Faser fast gleichzeitig mit gleich stark wirkender Bleichflüssigkeit in Berührung tritt. Der sehr gering auftretende Geruch kann nicht belästigend und gesundheitsschädlich genannt werden. Der Chlorgehalt der Bleichflüssigkeiten kann fast ganz erschöpft, d. h. recht günstig nutzbar gemacht werden. Die Abnutzung der Apparate und Utensilien ist unbedeutend. Die Leitung des Bleichprozesses ist eine bei weitem leichtere und beliebig regulierbare.

Was die Stärke der Chlorkalklösungen anbelangt, so ist es im allgemeinen vorteilhafter, schwächere Bäder längere Zeit auf den Stoff einwirken zu lassen; in dieser Weise wird weniger Stoff zerstört bei Erreichung einer gleich hohen Weisse, und es wird das in den Bädern enthaltene Chlor besser ausgenützt als bei Anwendung starker Bäder. Wegen unzureichender Bleicheinrichtungen sind manche Fabrikanten indes dazu gekommen, starke Chlorkalklösungen anzuwenden, um schnelles Arbeiten durchführen zu können.

Für grössere Betriebe wird man 3½ bis 4½° Bé starke Chlorkalklösungen anwenden, um den Prozess nicht allzusehr zu verzögern.

Vorbedingungen einer leichten guten Bleiche der Zellulosen sind eine gleichmässige, den gewünschten Stoffen entsprechende Kochung und ein geeignetes Fabrikationswasser, mit welchem die letzte gründliche Waschung auf den Schwemmrinnen und in den Sortierern und Entwässerungstrommeln schon in der Hauptsache erfolgt sein sollte.

Ein Nachwaschen in den Bleichholländern empfiehlt sich in allen Fällen.

Mit Aetznatron erzeugte Stroh- und Holzzellstoffe sind etwas schwerer bleichbar als die Sulfatstoffe.

Fester Mitscherlichstoff, bei niederer Temperatur und niederem Druck langsam gekocht, ist nicht leicht bleichbar.

Weniger feste Ekman- und Ritter-Kellnerstoffe, bei höherer Temperatur und höherem Druck schnell gekocht, bleichen leichter.

Nicht ganz fertige Kochungen von hartem, etwas splitterigem Charakter können zwar auch gebleicht werden, aber man muss der ersten Bleiche Zeit lassen (womöglich über Nacht oder einen Sonntag über stehen

Digitized by Google

lassen) und eine zweite Bleiche anwenden. Es geht das also zunächst auf Kosten der Zeit; dann braucht man mehr Bleichmittel und hat einen höheren Stoffverlust zu gewärtigen.

Die Holzart (ob Fichte, Tanne, Kiefer, Pappel etc.) spielt natürlich ebenfalls eine Rolle. Kiefernzellstoff bleicht sich schwerer als Fichtenzellstoff.

Das Wasser zum Waschen und Bleichen soll den im Teil II. D, S. 97, schon aufgeführten Bedingungen entsprechen. Es soll klar und farblos, namentlich frei von Eisen und von organischen Stoffen sein. Faulige organische Stoffe können Pilzbildungen im Stoffe verursachen, Humusstoffe können die Bleiche stören. Kalk- und Magnesiasalze dürfen gleichfalls ein gewisses Mass nicht überschreiten. Es dürfte indes 8—10° Härte* noch zulässig erscheinen.

Nach Mitteilungen eines in der Papierstoffbleiche sehr erfahrenen Betriebsleiters kann man durch einen geringen, daher billigen Zusatz von Alaun zum Holländerwasser einen guten Bleicheffekt mit verhältnismässig wenig Chlorkalkaufwendung erzielen.

Allgemeines über die Chlorkalkbleiche.

Das in den Papier- und Papierstoff-Fabriken ausgeführte Bleichen geschieht heute noch zumeist mit Chlorkalklösungen. Die bleichende Wirkung der Chlorkalklösung schreibt man bekanntlich dem aus den leicht zerfallenden Chlorverbindungen (unterchlorigsaurem Kalk oder dergl.) freiwerdenden Chlor zu, indem dieses aus einem Teil des immer im Ueberfluss vorhandenen Wassers (H_2O) Salzsäure bildet und Sauerstoff entbindet.

$$H_2O + Cl_2 = 2\,HCl + O.$$

Der freie Sauerstoff entreisst den farbigen Verbindungen des Zellstoffs den darin enthaltenen Wasserstoff, der Farbstoff wird durch den Sauerstoff oxydiert und bildet einen farblosen weissen Körper, die Leukofarbe.**

$$H_2O + Cl_2 = 2\,HCl + \text{oxydierte (Leuko-) Farbe.}$$

Die zu beachtenden Momente beim Bleichen mit Chlorkalklösung in Bleichholländern sind folgende: Die Reinwaschung, die Eindickung des Stoffes, die Stärke und die Zeit der Einwirkung der Chlorkalklösung, die Wärme des Bades, die Beigabe von Säuren, die Auswaschung und das vollständige Entfernen der Chlorreste.

Ueber besondere Nebenerscheinungen beim Bleichen der Zellstoffe, z. B. das erste Rotwerden der Sulfitzellulose, ist man z. Zt. noch verschiedener Meinung.

Auf Grund überzeugender Versuche kam Prof. Dr. Harpf* bezüglich dieser Erscheinung zu folgender Erklärung: Das freie oder wirksame Chlor der alkalischen Chlorkalklösung oxydiert zuerst in oben besprochener Weise die der Zellulose noch anhaftenden färbenden Reste der inkrustierenden Holzsubstanz und färbt dieselben dunkler, mehr oder weniger rot bis rotbraun. Der so entstehende dunklere Farbstoff ist in Aetzkalklösung leichter löslich als in Wasser; er löst sich daher in der alkalisch reagierenden Chlorlauge auf, so dass die Faser endlich rein und weiss zurückbleibt.

Eine andere Auffassung hat Dr. A. Klein. Er sagt wörtlich**: „Bei Verwendung von Chlorkalklösungen übt die alkalische Reaktion eine verzögernde Wirkung aus. Das ist auch einer der Gründe, dass sich die elektrolytischen Bleichflüssigkeiten, die kein freies Alkali enthalten und raschere Wirkung erzielen, eingeführt haben."

Klein bezeichnet als wahrscheinlich, dass der beim Sulfitstoffbleichen mit Chlorkalklösung entstehende rote Farbstoff sich intermediär (nebenher) bildet, der dann durch weitere Oxydation zerstört wird.

Chlorkalk und Chlorkalklösungen.

Es wird empfohlen, das im Band II dieses Werkes, Abschnitt E, S. 149–152, und im Band

* Man vergleiche Abschnitt II E, S. 100.

** Abschnitt II E, S. 151.

* Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1892, Nr. 11, 14 und 18.

** Ebenda 1900, S. 1198/99.

Digitized by Google

III B. u. C., S. 127—129, über Chlorkalk und Chlorkalklösungen Gesagte zu studieren.

Die im Teil II E, S. 150 gegebene Konstitutionsformel des Chlorkalkes

$Ca\,Cl\,(OCl) + H_2O$, auch geschrieben:

$$Ca \left\{ \begin{matrix} OCl \\ Cl \end{matrix} \right. . H_2O$$

wird heute nicht mehr als ganz zutreffend betrachtet.

Seit längerem wusste man, dass auch der möglichst gesättigte Chlorkalk noch freies Calciumhydroxyd enthält und kräftig alkalisch reagiert.

A. Harpf spricht schon Anfang der 90er Jahre von gewöhnlicher, alkalisch wirkender Chlorkalklösung. [1]

H. Ditz nimmt dieses freie Calciumhydroxyd als Calciumoxyd in chemischer Verbindung an. [2]

Nach Ditz [3] bestehen im Chlorkalk zwei Verbindungen nebeneinander, nämlich:

$$Ca \left\{ \begin{matrix} OCl \\ Cl \end{matrix} \right. . H_2O \text{ und}$$

$$CaO . Ca \left\{ \begin{matrix} O\,Cl \\ Cl \end{matrix} \right. . H_2O$$

Behandelt man dieses Gemisch mit Wasser, d. h. stellt man eine Chlorkalklösung her, so entsteht aus letzterer unter Annahme des Hinzutritts von Wasser (H_2O)

$$CaO . Ca \left\{ \begin{matrix} OCl \\ Cl \end{matrix} \right. . H_2O + H_2O =$$

$$Ca(OH)_2 + Ca \left\{ \begin{matrix} OCl \\ Cl \end{matrix} \right. . H_2O$$

Die Lösung enthält also:

$$Ca(OH)_2 + 2 \left(Ca \left\{ \begin{matrix} OCl \\ Cl \end{matrix} \right. . H_2O \right);$$

die Wirkung dieser Chlorkalklösung auf die Wasserstoff enthaltenden Farben der Zellstoffe wird daher stets auch alkalisch sein.

Das leichte Freiwerden des Chlors (Cl), bezw. der unterchlorigen Säure (HCl O) aus lagerndem Chlorkalk durch die Kohlensäure (CO_2) der Luft, aus den Chlorkalklösungen durch Zugeben von Salzsäure (HCl) und Schwefelsäure (H_2SO_4) ist durch das Vorhandensein der $Ca(OH)_2$ in der Lösung keinesfalls verhindert, denn es muss eine gleichzeitige Einwirkung dieser Säuren auf beide Verbindungen stattfinden.

Man nimmt an, dass das Calciumhydroxyd durch einen Teil der zugefügten Säure neutralisiert und das intermediär entstehende unterchlorigsaure Calcium in Chlorcalcium bezw. Calciumsulfat unter Entbindung von Chlor umgesetzt wird.*

Auflösen des Chlorkalkes.

Vor 33 Jahren, zur Lehrzeit des Verfassers, löste man die verhältnismässig geringeren Mengen Chlorkalk zum Bleichen der Lumpen in Zementreservoiren von etwa 3—4 cbm Inhalt auf. Man hatte in einer oberen Etage 3 solcher Auflösekästen à 3500 l Flüssigkeitsinhalt. Aus dem Chlorkalkfass wurden in je einen dieser Kästen 150 kg Chlorkalk vorsichtig (unter möglichster Vermeidung einer Staubentwickelung) in Wasser eingetragen, mittelst Krücken die Flüssigkeit bis zur Milchklarheit verrührt und Zeit zum Absitzen gelassen.

Die abgesetzte Flüssigkeit wurde in eines der unteren je 8000 l enthaltenden Zement-Reservoire abgelassen. Darauf wurden zwei weitere Abwaschungen in den oberen Kästen bei etwas geringerer Füllung und gründlichem Verrühren gemacht und die Flüssigkeit dekantiert zum unteren Vorrat gegeben.

Rechnet man, dass der Chlorkalk 35% seines Gewichtes Chlor enthielt und bei dieser primitiven Auflösung 80% davon in die Lösungen überging, so enthielten die 8000 l Chlorkalklösung $150 . 0{,}35 . 0{,}8 = 42$ kg Chlor oder in 1 l 5,25 g Cl.**

Es gab also eine etwa 1½° Bé starke Chlorkalklösung, die zum Bleichen von Lumpenstoffen genügte.

Schon in der damals bestehenden Strohstoff- und der dann aufkommenden Aetznatron-Holzzellstoff-Fabrikation brauchte

1) Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1892, S. 758.

2) Zeitschrift für angewandte Chemie 1901, Nr. 1 etc. und 1903, S. 3 etc.

3) Zentralblatt für die österr ung. Papierindustrie Jg. 1905, Nr. 5.

* Man vergleiche vorn S. 127, Tabelle XIII.

** Man vergleiche die Umsetzungen II. E. S. 150 und 151.

Digitized by Google

man mehr und stärkere Chlorkalklösungen. Die Auflösung des Chlorkalkes wurde mit Hilfe von gelochten Eisentrommeln in einem Blechkasten vorgenommen. Diese Trommeln wurden in verschiedenen Grössen (0,6 m bis 0,9 m Durchm., 1 m bis 1,5 m breit) für etwa 780—950 l Inhalt ausgeführt und mit horizontaler, in Stopfbüchslagern des umgebenden Blechkastens gelagerter Welle eingerichtet; der Antrieb der etwa 30 Umdrehungen pro Minute machenden Trommel erfolgte durch Riementrieb.

Das gelochte Mantelblech besitzt eine in Scharnieren aufklappbare und verschliessbare Fülltüre. Die Trommel liegt zu etwa $^2/_3$ ihres Durchmessers im Wasser; am Boden derselben liegen eine Anzahl Bleikugeln oder runder Steine, die bei der Drehung ein Verreiben des eingefüllten Chlorkalkes bewirken. Die sich nach einiger Zeit im Kasten ergebende Chlorkalkmilch wird in eiserne oder Zementbassins abgelassen und mit weiterem Wasser verdünnt.

Nach einiger Zeit erhält man eine klare grünliche Flüssigkeit, die Chlorkalklösung, welche man in ein grösseres Vorratsbassin aus Eisen oder Zement abfliessen lässt. Für Zellstoffe sucht man 4 ° Bé starke Lösungen, die also etwa $16^1/_2$ bis 17 g Chlor im Liter enthalten, herzustellen.

Auch die Leistungen dieser Lösetrommeln haben in neuerer Zeit nicht genügt. Man erfuhr, dass immer noch viel wertvolles, wirksames Chlor in den Schlemmrückständen verblieb.

Man unterwarf den Chlorkalk bei Wasserzufluss einer starken Verreibung zwischen Mahlsteinen.

Die erste, dem Verfasser bekannte Einrichtung hierfür war die von Debié konstruierte. Sie besteht aus einem nach unten kegelförmig verengt ausgehöhlten Granitstein mit vertikaler Achse, in welchem ein Granitsteinkegel mit vertikaler Welle sich dreht; zwischen Kegel und Hohlkegel wird das Chlorkalkpulver unter Zufluss von Wasser oder die Chlorkalk-Emulsion energisch zerrieben; die Mahlflächen der Steine sind mit Riefen versehen, damit ein flotter Durchzug und eine gute Verteilung erzielt wird.

Der von Direktor K. Huntemüller, Gratwein, angegebene Chlorkalk-Auflöser wird von der Firma J. M. Voith in Heidenheim a. d. Brenz gebaut und ist an viele Papier- und Zellstofffabriken des In- und Auslandes geliefert.

Dieser Chlorkalk-Auflöser ist ein kleiner kompletter Mahlgang mit Steinen aus Granit. In dem gusseisernen Einfülltrichter befinden sich eine Zuführschnecke und zwei Regulierschieber. Das Verdünnungswasser kann durch einen Wasserhahn zugelassen werden. Der Bodenstein hat eine peripherische vorstehende Rinne mit Loch zum Ablaufen der Chlorkalklösung und ruht auf einem eisernen Gestell. Der Antrieb erfolgt mit konischen Rädern, Voll- und Leerscheibe. Durch ein Handrad mit Spindel und Winkelhebel kann die Spurpfanne der stehenden Welle und damit der Läuferstein eingestellt werden.

Der Chlorkalk wird schaufelweise in den Trichter gegeben, oder es kann dieser durch einen hölzernen Aufsatz so weit verlängert werden, dass man gleich ein grösseres Quantum einschütten kann. Die Schnecke transportiert den Chlorkalk durch den Regulierschieber nach den Mahlsteinen, wo er mit Wasser vermengt gemahlen wird und als milchige Flüssigkeit abläuft.

Die Konstruktion und die Bedienung ist einfach, das Funktionieren sicher, und es wird Staub, der beim Umgang mit Chlorkalk sich als so widerwärtig und gesundheitsschädlich erweist, vermieden. Durch die intensive Auflösung wird beste Ausnützung des Chlorkalkes erzielt. Der Chlorkalk-Auflöser verarbeitet pro Stunde ca. 150 kg. Chlorkalk. Die komplette Maschine inkl. Steinen wiegt ca. 900 kg

In einer Schweizer Papier- und Stoffabrik fand Verfasser ein grösseres Rührwerk mit vertikaler Welle und horizontalen Rührarmen, die unteren mit Ketten versehen, in einem Zementbottich vor.

Digitized by Google

Die Chlorkalkfässer wurden neben dem Rührwerk umgelegt, der eine Boden vorsichtig entfernt und der Chlorkalk schaufelweis in den betriebenen, $^2/_3$ mit Schwachlösung gefüllten Bottich eingetragen. Das Rührwerk wurde 12 Stunden, wenn Zeit war auch länger, in Bewegung erhalten, dann abgestellt. Nach Abklären der Lösung wurde diese in ein Vorratsbassin für starkes gebrauchsfertiges Chlorwasser abgelassen. Zwei folgende Aufgüsse auf den Schlamm wurden in einem weiteren unteren Bassin als Schwachlösung gesammelt und schliesslich der Schlamm in einem dritten Bassin angesammelt und mit Wasser durch Handarbeit aufgerührt.

Die schwachen Lösungen wurden zum Lösen neuer Chlormengen verwendet. Mit dieser viermaligen Behandlung konnte man recht zufrieden sein; Untersuchungen der schliesslich verbleibenden Schlammrückstände und der erhaltenen Starklaugen liessen nur wenige Prozente Verlust am berechneten und bezahlten Chlorgehalt konstatieren.

E. Nacke, Maschinenfabrik in Kötitz bei Coswig in Sachsen, hat in den letzten Jahren eine Reihe grosser Chlorkalklösungs-Anlagen für 250 bis 2000 kg Ansatz (500 bis 4000 kg Leistung in 24 Stunden) gebaut. Die Firma gibt in dankenswerter Weise folgende Beschreibungen und Zeichnungen ihrer Maschinen und einer Anlage für 1000 kg Chlorkalk pro Ansatz (2000 kg in 24 Stunden).

Chlorkalk-Auflöser. Der Chlorkalk wird aus dem Fass in den Auflöser (Fig. 250) geschüttet. Dieser besteht aus einem Zementbottich, auf dessen Umfassung ein kräftiger Hohlgussbock steht, welcher eine Vorgelegewelle mit fester und loser Riemenscheibe samt Kegelgetriebe, ferner in der Mittelachse des Bottichs das zweite Kegelrad und die messingbekleidete vertikale Welle trägt. Ein Halslager im Bock trägt das Gewicht der Welle und das unten befestigte Turbinenrad aus Phosphorbronze. Dieses Bronzerad dreht sich mit etwa 10 mm Spielraum über einem Sandstein, der im Bottichboden eingelassen ist.

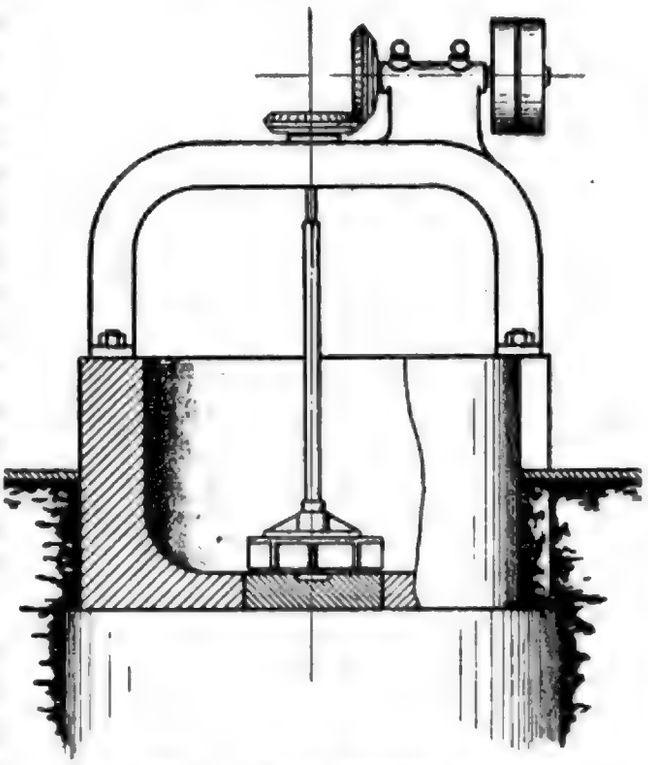


Fig. 250. E. Nackes Chlorkalk-Auflöser.

Durch Drehung der Welle bezw. des Turbinenrades in dem mit Wasser gefüllten Bottich entsteht eine starke Zirkulation der Flüssigkeit, die den eingeschütteten Chlorkalk sofort erfasst und mit Wasser gründlich mischt. Man kann den Inhalt eines ganzen Fasses auf einmal einschütten und erzielt so eine beschleunigte Entleerung und eine Abkürzung der gesundheitsschädlichen Arbeit mit trockenem Chlorkalk, indem derselbe sofort gründlich mit Wasser

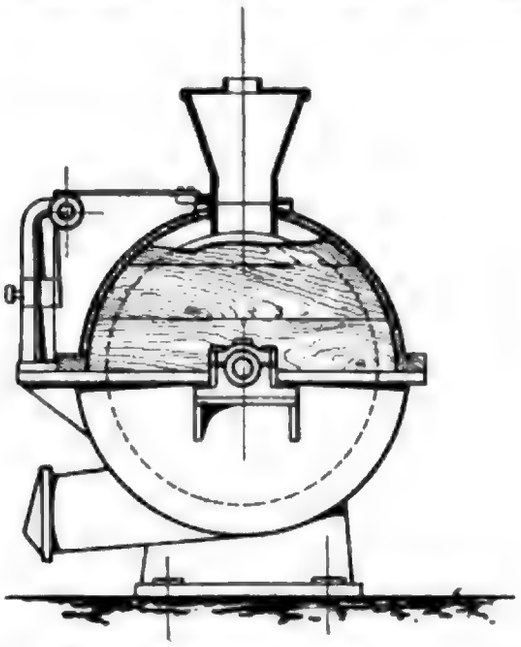


Fig. 251. E. Nackes Chlorkalk-Schleifer.

Digitized by Google

gemischt wird und jedes weitere Stäuben aufhört. Eine Pumpe aus Phosphorbronze mit bequem zugänglichen Gummikugel-Ventilen fördert den Chlorkalkschlamm auf den Chlorkalk-Schleifer (Fig. 2[1]).

Dieser Schleifer arbeitet nach dem Prinzip, dass ein rotierender Schleifstein unter einem Bronzetrichter läuft, so dass der Boden dieses in einem Trog endenden Trichters durch die Steinperipherie gebildet wird, während seitlich der Trog überall sehr dicht am Stein sitzt und in dieser Lage mit einer Stellschraube fixiert wird, so dass keine ungemahlenen Chlorkalkteilchen passieren können. Der Chlorkalk wird zu feinstem Schlamm geschliffen, dabei ist der Apparat keinen Betriebsstörungen ausgesetzt und braucht sehr geringe Kraft.

Der geschliffene Chlorkalkschlamm fliesst dann durch eine Rinne einem der vier Bassins mit Pendelrührwerken zu.

Chlorkalklösungs-Anlage, System E. Nacke
für 1000 kg Chlorkalk-Ansatz in 12 Stunden.

Auf Taf. 252 stellt Fig. 1 die Anlage im Längsschnitt, Fig. 2 im Grundriss, Fig. 3 im Querschnitt dar.

A (Fig. 2) ist ein Elektromotor, der die Hauptwelle B antreibt. Durch Riemen C wird die Nebenwelle D getrieben, welche die Vorgelege zu den Pendelrührwerken E in Bewegung setzt. F (Fig. 2) ist der Auflöser, G die Chlorkalkpumpe, H der Chlorkalkschleifer, J eine Zirkulationspumpe, K Ansetzbassins, L Sammelbassin für starke Bleichlauge, M Schlammpumpe, N Schlammbassins, O Sammelbassin für Abtropfwasser; P endlich ist eine Abladerampe für Chlorkalkfässer.

Der vom Chlorkalkschleifer H abfliessende Schlamm wird mittels einer Rinne mit Schiebern einem der 4 Ansetzbassins K zugeführt, etwa K_1. Gleichzeitig

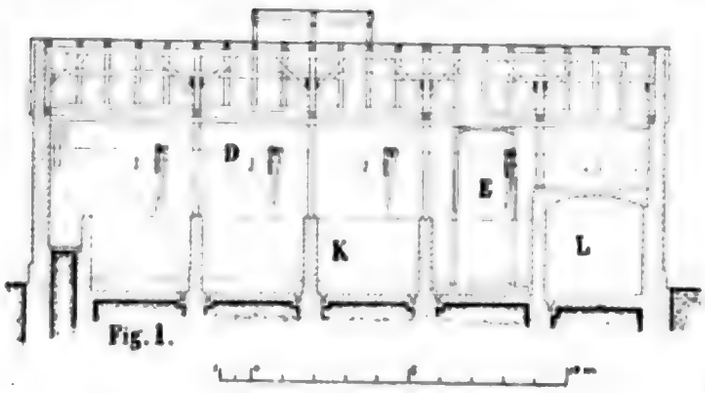


Fig. 1.

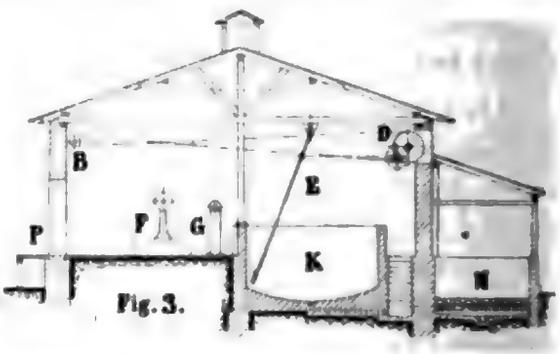


Fig. 3.

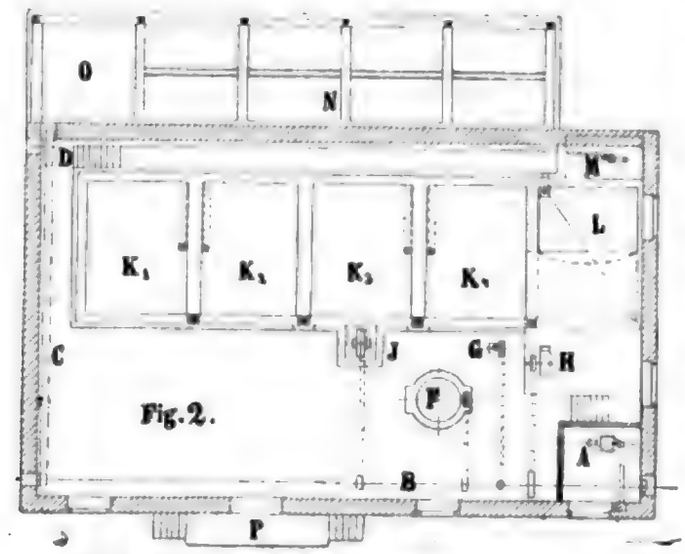


Fig. 2.

Taf. 252. Chlorkalklösungs-Anlage, System E. Nacke, Coswig i. Sa.

pumpt die Zirkulations-Chlorwasserpumpe J einen Strom minderwertigen Chlorwassers aus Bassin K_2 in die Rinne, so dass der frische Ansatz in K_1 mit schwächerer Lösung aus K_2 vermischt wird und K_1 nach gehörigem Durchrühren und Abklären sehr hochgradige Chlorlösung als fertige Bleichflüssigkeit liefert, welche nach dem Sammelbassin L übergepumpt wird. Inzwischen wurde in das leer gewordene Bassin K_2 die noch schwächere Lösung von K_3 übergepumpt, die noch mehr erschöpfte von K_4 nach K_3 und Abtropfwasser von O sowie klares Fabrikationswasser nach K_4. Nachdem dann die starke Chlorlösung nach L übergepumpt ist, kommt die Lö-

Digitized by Google

sung aus K_2 nach 1, aus 3 nach 2, aus 4 nach 3. Nun wird der Schlammrest aus K_4 abgelassen oder mittels der Schlammpumpe M in eins der Schlammbassins N abgeführt, mit Wasser behandelt und das filtrierte Abtropfwasser im Bassin O gesammelt.

Die fertige Chlorwasserlösung wird also nicht durch Mischen verschieden starker Lösungen aus den Ansetzbassins, sondern sie wird aus dem starken frischen Chlorkalkschlamm und der durch allmähliche Anreicherung ebenfalls verhältnismässig starken zweiten Chlorlauge gewonnen. Auf diese Weise ist die Zusammensetzung und Stärke der Lösung von dem Arbeiter unabhängig; der Chlorkalkschlamm wird durch die mehrfache Auswaschung mit schwächer und schwächer werdenden Lösungen und schliesslich mit Wasser sehr gut ausgelaugt, und man erhält sehr hochgradige frische Lösungen. Die Nackeschen Pendelrührwerke E haben sich zum innigen Mischen der Ansätze sehr gut bewährt. Sie bestehen für jedes Bassin aus zwei eisernen Pendelarmen, welche hölzerne Verlängerungen mit Holzrührbrett (siehe Fig. 1 und 3) besitzen; die Böden der Ansetzbassins sind entsprechend der Kreisbewegung der Pendel negativ gewölbt (siehe Fig. 3). Die Schlammventile befinden sich im tiefsten Punkte dieser Gewölbe.

Sobald ein Bassin mit frischem Ansatz und übergepumpter Lösung gefüllt ist, rückt der Arbeiter das Rädervorgelege für die betreffende Pendelkurbel ein, wodurch in kurzer Zeit der Schlamm aufs vollkommenste mit der Flüssigkeit durchmischt ist. Diese Einrichtung gestattet eine Bedeckung der Bassins bis auf die 2 schmalen Schlitze für die Pendelarme, so dass Licht und Luft abgehalten sind. Die Zirkulationspumpe kann die Frischlösung statt in das Bassin L auch direkt in die Holländer oder in das Chlorlösungsmessgefäss pumpen. Wenn genügend Gefälle vorhanden ist, kann die Schlammpumpe M auch entbehrt werden.

Zur Bedienung der grössten Anlage reicht ein Mann vollkommen aus.

Es ist streng beachtet, dass kein Eisen mit den Chlorkalklösungen in Berührung kommt.

Die E. Nackeschen Chlorkalkauflösungsanlagen sind in einer Reihe grosser Zellstofffabriken Deutschlands eingeführt und haben sich nach Aussage der Fabrikanten sehr gut bewährt.

Die rationelle Lösung des Chlorkalkes zu starken Bleichlaugen und die allmähliche Konzentration der Schwachlösungen bei gründlicher Ausnützung des wirkenden Chlors wird mit dem

Kreislauf-Verfahren

System Wayss-Hromadnik erreicht. Der Chlorkalk wird mehrmals, und zwar zuerst mit früheren schwachen Chlorkalkaufgüssen oder Ansatzlaugen und darauf mit Frischwasser ausgelaugt. Die erst erhaltenen starken Laugen werden als Arbeitslaugen gesammelt und zum Bleichen benutzt, die späteren schwachchlorhaltigen werden als Ansatzlaugen für sich aufgefangen und im Reservoir gesammelt.

Taf 253 gibt schematisch in Fig. 1 einen Aufriss und teilweisen Längsschnitt, in Fig. 2 einen Grundriss einer Anlage für grösseren Betrieb. Der zur Verfügung gestellte Prospekt besagt folgendes:

A ist der Aufzug für die ungeöffneten Chlorkalkfässer. B ist der Auflöser für den Chlorkalk mit schwacher Ansatzlauge, welche aus der Grube C mittels Saugleitung 1—2—3, Pumpe D und Druckleitung 4—5 aufgepumpt wird. B begrenzt die aufzupumpende Flüssigkeitsmenge, so dass die eine Arbeitslauge annähernd so stark ausfallen muss wie die andere. Der Arbeiter hat den Klappdeckel der Auflöserhaube zu heben und die vorgeschriebene Chlorkalkmenge in B einzuschütten; hierbei wird er vor Einatmen schädlichen Chlorkalkstaubes durch einen Ventilator E geschützt, dessen Druckleitung e den Chlorkalkstaub in das erste Lösungsgefäss F I drückt.

Digitized by Google

Fig. 1.

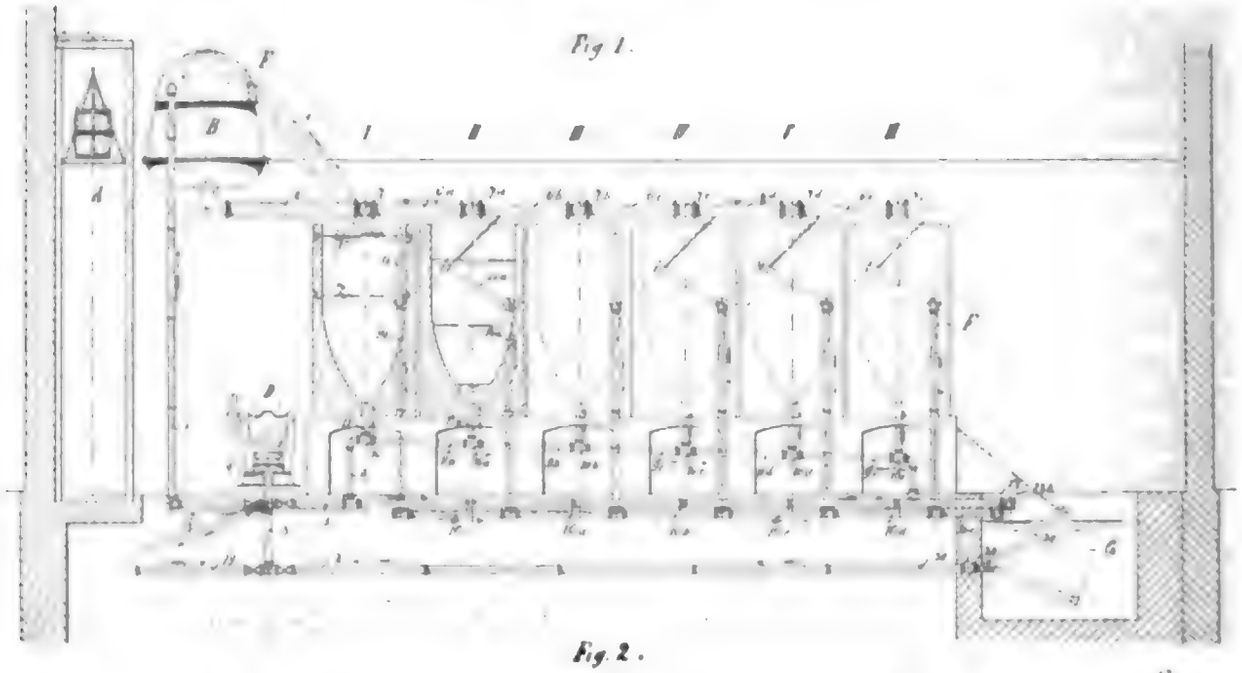
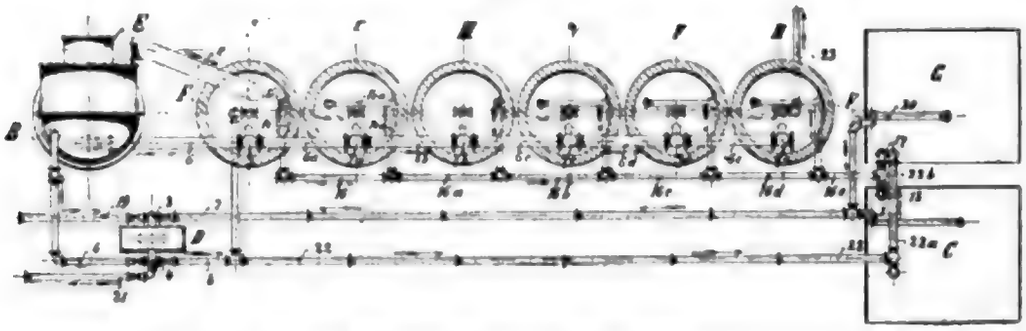


Fig. 2.



Taf. 253. Wayss-Hromadnikscbe Chlorkalklösungs-Anlage.

Der Auflöser* besteht aus einem Moniermassetroge. Mit einem Tangentialrade an stehender Welle wird eine starke Zirkulation der Flüssigkeit im Troge und in kurzer Zeit eine gute Verteilung des Chlorkalkes erreicht. Eine vom Boden des Lösers ausgehende Leitung 6 leitet den fertig gemahlenen Chlorkalkansatz in eines der Lösungsgefässe F, wenn der den betreffenden Auslaufstutzen beherrschende Dreiweghahn 7 geöffnet wird.

Die Lösungsgefässe F sind hohe schlanke Bütten aus Moniermasse, deren Innenraum unten bis auf die Weite des dort mündenden Rohranschlusses verjüngt ist. Angenommen, es sei Bütte I beschickt worden und der aus der Mühle entlassene Chlorkalkansatz fülle die Bütte bis Z (Fig 1) an. Nun lässt man die Pumpe D durch Leitung 1 – 2—3 aus C Ansatzlauge saugen und dieselbe durch Leitung 4 - 8 - 9, Dreiweghahn 10 und Anschlussrohr 11 unten in die Bütte I hinein drücken. Die Flüssigkeit durchspült den Chlorkalkansatz, rührt den schweren Chlorkalk gründlich durch, bewirkt so eine vollkommene Verteilung und Auflösung und verhindert die Entstehung eines toten Satzes. Hat sich die Bütte hierbei bis Y gefüllt, so wird die Pumpe abgestellt und Weg 11 durch den Dreiweghahn 10 verschlossen. Man lässt dann die Lösung absetzen, was in 3—4 Stunden geschehen sein wird. (Inzwischen kann man natürlich den Löser B von neuem beschicken, diesen zweiten Ansatz in eine zweite Bütte laufen lassen und auch in diese durch Leitung 4 - 8 - 9, den entsprechend gestellten Dreiweghahn 10, die weitere Lei-

* Ausführung: Werner & Pfleiderer, Cannstatt b. Stuttgart.

Die Firma nennt ihre Auflösemaschine „Express-Auflöser" und führt dieselbe mit Antrieb von oben und unten in 7 Grössen von 250 bis 5000 l Inhalt, auch mit gusseisernem Troge aus.

Digitized by Google

tung 9a, Dreiweghahn 10a und den Rohranschluss 11a Ansatzlaugen aus Grube C hineindrücken). Hiernach lässt man die in Bütte I gewonnene starkchlorhaltige Lauge als Arbeitslauge in die Grube G laufen. Durch die Wandung der Bütte geht etwa in der halben Höhe derselben der wagrechte Schenkel einer Röhre 14 hindurch, an welchem der Rohrschenkel 15 gelenkig als Kipprohr angebracht ist. Dieser kann durch eine Kette (Fig. I bei Bütte II) gehoben und gesenkt werden, um in letzterem Falle bis zu bestimmter Tiefe in die Lauge einzutauchen und die darüber liegende reine klare Laugeschicht durch Röhre 14-16-16a...-17 nach G laufen zu lassen. Nun wird durch 4-8-9-10-11 von neuem Ansatzlauge aus C in die Bütte I hinein und durch den Ansatz hindurch gepresst. Es erfolgt eine zweite Auslaugung und später in gleicher Weise eine dritte. Auch die hierbei gewonnenen Laugen werden nach dem Absetzen des Chlorkalkes auf dem beschriebenen Wege nach der Grube G geleitet. Zweckmässig wird dann noch zweimal mit Ansatzlauge gelaugt; die hierbei gewonnenen Laugen sind aber als Arbeitslaugen zu schwach und werden durch 15-14-16-16a . . . -18 in die Grube C gelassen. Endlich erfolgt eine sechste Auslaugung mit Frischwasser, welches durch die Saugleitung 19-3 angesaugt und durch die Druckleitung 4-8-9-10-11 eingepresst wird; auch die hierbei entstehende Lauge nimmt ihren Weg nach Grube C. Demnach erhält Grube C immer nur die schwachchlorhaltigen Laugen oder Waschwässer, Grube G immer nur die starkchlorhaltigen Arbeitslaugen. Nach der Erfahrung zeigt der Rückstand der Lösungsgefässe nur noch Spuren von Chlor, so dass man dieses Auflösungsverfahren als sehr rationell arbeitend anerkennt. Man erhält auch in der Grube G eine immer sehr gleichmässig bleibende Arbeitslauge, welche aus Grube G durch die Saugleitung 20-2-3 entnommen und durch die Druckleitung 4-21 nach der Verwendungsstelle gedrückt wird. Sowohl das in G eintauchende Rohrende von 20, wie das in C eintauchende Ende von 1 sind gleich dem Rohrschenkel 15 gelenkig als Kipprohr angebracht, um aus der Flüssigkeit herausgehoben bezw. in dieselbe eingetaucht werden zu können. Von der Leitung 8—9 zweigt die Druckleitung 22 ab, welche sich über den Gruben in die Zweige 22a und 22b teilt und gewünschten Falles Frischwasser in die Gruben drücken lässt. Zur Entfernung des ausgelaugten Kalkes aus den Bütten F dienen die Wege 11-10-9a , 11a-10a-9b u. s. w., an welche sich bei 10e die Ableitung 23 anschliesst. Beim allerersten Ansetzen erhält natürlich die Chlormühle durch Leitung 4-5 Frischwasser.

Da der Kalkschlamm bei genügend häufiger Auslaugung kaum noch Spuren von Chlor aufweisen wird, kann er bei grösseren Betrieben abgeleert und abgetrocknet für Mauerkalk untergeordneter Bauarbeiten noch Verwendung finden.

Die Bütten und Gruben werden mit kräftigen Holzdeckeln, die auf Dichtungsstreifen liegen, möglichst luft- und lichtdicht abgedeckt.

Die Lösungsgefässe F bezw. I bis VI werden in normalen Grössen von 1,5 m Durchmesser und 3,5 m Höhe bis zu 2 m Durchmesser und 5 m Höhe, jedoch in letzter Zeit wegen Raumersparnis auch mit quadratischem Querschnitt und abgerundeten Ecken (0,3 m Radius) ausgeführt.

Diese beschriebenen Wayss-Hromadnikschen Einrichtungen sind wie die Nackeschen von einer Reihe grosser Zellulose- und Strohstoff-Fabriken gebaut und seit Jahren vorteilbringend benutzt.

Zur wirtschaftlich günstigen Herstellung der Chlorkalklösungen muss nun der Fabrikant genaue Kontrolle über den Chlorgehalt des gekauften Chlorkalkes üben und die Verlustquellen an Chlor genau kennen, um vor und während der Lösungsarbeiten den Chlorverlust auf ein möglichst geringes Mass herabdrücken zu können.

Was die Verluste anbelangt, so verliert der Chlorkalk schon bei Lagerung im Fass an dem in der chemischen Fabrik nach

Digitized by Google

Fertigstellung gefundenem Chlorgehalt, indem z. B., wie bereits S. 523 angedeutet wurde, der Kohlensäuregehalt der Luft eine Entbindung von gasförmigem Chlor bewirkt.

Die Herstellung der Lösungen, die Bewegung durch Pumpen und das längere Zeit Aufbewahren fertiger Lösungen bringt weitere Verluste mit sich. Die bei Herstellung der Lösungen im restierenden Kalkschlamm verbleibenden Chlormengen möglichst klein zu machen, haben sich die oben beschriebenen Einrichtungen von Nacke und Wayss-Hromadnik bestens bewährt.

Der gekaufte Chlorkalk ist, aus verschiedenen Stellen der Fässer entnommen, als Generalprobe in einem grossen sauberen und trockenen Glas zu sammeln, gut durchzuschütteln und auf den Chlorgehalt zu analysieren. Ueber etwaige nennenswerte Fehlbeträge der Generalprobe an Chlor gegen die fakturierte Menge desselben hat man sich mit dem Lieferanten auseinanderzusetzen.

Die gewonnenen frischen Bleichlaugen sind in der erhaltenen Menge genau zu messen und ebenfalls auf ihren Chlorgehalt zu untersuchen, endlich ist das Quantum des Kalkschlammes und dessen Chlorgehalt genau festzustellen und eine Rechnung anzustellen, wie viel Chlor die Frischlaugen wirklich enthalten und wie viel Chlor mit dem Schlamm verloren geht.

So gewinnt man genauen Aufschluss, wie viel pCt. des gekauften Chlors nutzbar gemacht werden, und wird am ehesten Mittel zur Abhilfe von Uebelständen finden.

Die chemischen Untersuchungen des Chlorkalkes, der Lösungen und des Kalkschlammes können nach der oben S. 128/29 beschriebenen Penotschen Methode durchgeführt werden. Diese setzt die Benützung der sehr giftigen arsenigen Säure (As_2O_3) und die etwas umständliche Tupfmethode auf Jodkaliumstärkepapier voraus.

Letzteres Papier muss sorgfältig der Einwirkung von Chlordämpfen (durch Einschliessen in eine hermetisch verschlossene Flasche) entzogen werden.

Für den praktischen Gebrauch durch das Bleichereipersonal in der Fabrik empfiehlt sich mehr die massanalytische Prüfungsmethode Bunsen-Wagner mit Hilfe einer Normallösung von unterschwefligsaurem Natron bei Gegenwart von Jodkalium und Stärke.*

Die Normallösung muss in 1 l 24,76 g unterschwefligsaures Natron ($Na_2S_2O_3$) enthalten; es entspricht dann 1 ccm genau 0,00355 g Chlor, so dass die zur Einwirkung der durch Bläuung der Stärke angezeigten Reaktionsgrenze nötige Anzahl ccm der Lösung multipliziert mit 0,355 den Gehalt an wirksamem Chlor in Gewichtprozenten angibt.

Zur Untersuchung werden 10 g Chlorkalk (der Generalprobe) in 1 l Wasser in einer Schüttelflasche gelöst, von der entstehenden milchigen Flüssigkeit werden 100 ccm = 1 g Chlorkalk gemischt mit 25 ccm einer Lösung von 1 Teil Jodkalium in 10 Teilen Wasser und etwas Stärkekleister; dann wird Salzsäure bis zur sauren Reaktion zugefügt. Dadurch entsteht eine klare braune Flüssigkeit, in welche man solange ($Na_2S_2O_3$) Normallösung aus einer Bürette zufliessen lässt, bis Blaufärbung eintritt. Die verbrauchten ccm der Normallösung multipliziert mit 0,355 geben den Gehalt an wirksamem Chlor in Gewichtsprozenten.

Bestimmung des Chlorgehaltes der Chlorkalklösungen.

Man titriert 10 ccm der Lösung mit derselben Normallösung ($Na_2S_2O_3$) in der eben beschriebenen Weise, multipliziert die verbrauchten ccm Normallösung mit 0,355 und erhält so die Anzahl g wirksames Chlor im Liter der Lösung.

Hat man z. B. 43,6 ccm Normallösung gefunden, so sind $43{,}6 \cdot 0{,}355 = 15{,}48$ g Chlor in 1 Liter der Lösung enthalten.

Für die Betriebskontrolle empfiehlt es sich, ein Buch vom Werkführer oder dem Bleichmeister führen zu lassen, in welchem am besten der Werkführer oder, wo demselben keine Zeit bleibt, ein Bureaubeamter die Kontrollrechnungen durchführt. Der Vordruck eines solchen Betriebsbuches wäre etwa wie folgt:

* Nach Dr. P. Klemms Papier-Industrie-Kalender 1906, S. 17/18.

Digitized by Google

Eingegangener Chlorkalk									Fertig gestellte Lösungen					
Nr. des Fasses	Brutto-Gewicht kg		Netto-gewicht kg		Chlorgehalt				Liter Anzahl	°Bé	Gr. Cl im Liter	Ausbeute wirksames Chlor in kg	Verlust an wirksamem Chlor	
	gefunden	fakturiert	gefunden	fakturiert	gefunden %	gefunden kg	fakturiert %	fakturiert kg					gegen gef.	gegen fakt.
733	203	200	195	194										
734	214	210	206	203										
735	208	206	200	201										
736	199	204	192	198										
737	206	200	197	193										
	1030	1020	990	989	34	336,6	35	346,14	16160	4	17,08	273	18	20,26

Die unterstrichenen Ziffern sind vom Werkführer oder dem Bureaubeamten auszufüllen, die nicht unterstrichenen hat der Bleichmeister einzutragen.

Kalkulation der Chlorlaugen. (Anlagekosten nur taxiert.)

Bau einer Chlorkalklösungs-Anlage für 2000 kg Chlorkalk in 24 Stunden	15 000 M
Maschinen- und Transmissionseinrichtungen und Rohrleitungen	10 000 „
	25 000 M

Jahreskosten:	Zins	1000 M		
	Abschr. 2% v. 15000	300 „		
	„ 8% v. 10000	800 „	2100 M	
	Betriebsutensilien		300 „	
	Reparaturen		600 „	
	Betriebskraft 7200 Stunden durchschnittlich 6 PS à 2½ Pfg.		1080 „	
	Lohn 2 Arbeiter (1 Tag, 1 Nacht)		2000 „	
	Ausserdem Hilfe		520 „	6 600 M
	600 t Chlorkalk 35% franko Fabrik M 115			69 000 „
				75 600 „

Angenommen, es gingen durchschnittlich 15% des mit 35% fakturierten Chlors verloren, so hat man in der Bleichlauge 600 . 0,35 . 0,85 = 178,5 t wirksames Chlor gewonnen, und es stellt sich 1 kg wirksames Chlor auf $\frac{7\,560\,000}{178\,500}$ = **42,36** Pfennige Selbstkosten

Man gewinnt im Jahre

bei 17 g/l wirksamen Chlors (≈ 4° Bé) etwa 10500 cbm Chlorkalklösung; Wert 1 cbm = 7,20 M
„ 27 „ „ „ (≈ 6° Bé) „ 6610 „ „ „ „ „ „ =11,45 „
„ 36 „ „ „ (≈ 8° Bé) „ 4960 „ „ „ „ „ „ =15,25 „

Flüssiges Chlor,

auf welches Verfasser von Herrn W. Schacht-Weissenfels aufmerksam gemacht wurde, wird von einigen deutschen Papierfabriken in geheimgehaltener Weise zum Papierstoffbleichen benutzt.

Die Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rhein sagt in einem Briefe vom 7. 8. 06, dass ihr flüssiges Chlor an Stelle von Chlorkalk immer mehr Aufnahme findet, und zwar sowohl in Form von Chlorgas, als auch von Natriumhypochlorit, das durch Einleiten des flüssigen Chlors in Aetznatronlauge hergestellt wird.

Herr W. Schacht berichtet dem Verfasser:

„Man stellt aus flüssigem Chlor und Aetzkalk das bleichende Agens (unterchlorigsaure Kalklösung) dar. Die Arbeit

Digitized by Google

mit solchen ganz frischen Lösungen ist sehr wirksam und vorteilhaft. Für ein gutes Gelingen der Darstellung unterchlorigsaurer Kalklösungen sind aber geeignete Apparate und Erfahrung bei der Arbeit Haupterfordernisse, da sonst die Apparatabnützung gross wird und die Chemikalien-Verluste durch Bildung von Chloriden und Chloraten sehr wachsen und damit die Bleichlösungen auch kostspielig werden".

Die Bemühungen des Verfassers, Adressen der benutzenden Firmen zu erfahren, blieben erfolglos, da, wie schon angedeutet, die wenigen Fabriken, welche flüssiges Chlor anwenden, alles ängstlich geheim halten.

Der Direktion der Saccharin-Fabrik, Aktiengesellschaft vorm. Fahlberg, List und Co. in Salbke-Westerhüsen a. Elbe verdankt Verfasser folgenden Satz über flüssiges Clor:

In neuerer Zeit wird von verschiedenen chemischen Fabriken*) flüssiges Chlor in eisernen Bomben in den Handel gebracht. Wegen seiner Eigenschaften verweisen wir auf Dammer, Handbuch der chem. Technologie 1903, Ergänzungsband S. 196. Es wird ausschliesslich aus elektrolytisch entwickeltem Chlor dargestellt. Da es absolut rein ist, infolge seiner Herstellung weder gasförmige Verunreinigungen, wie Kohlensäure, Luft, noch Chlorsauerstoffverbindungen, noch flüssige, wie Wasser, enthält, ist es vorzüglich geeignet zur Herstellung anorganischer und organischer Chlorpräparate. Im Gegensatz zu seiner Herstellung aus Braunstein und Salzsäure oder Chlorkalk und Salzsäure bedarf das flüssige Chlor keinerlei Apparatur. Das Chlor entströmt absolut rein den Bomben — den Chlorstrom kann man durch die Ventilöffnung sehr genau regeln — und wird direkt dem Bestimmungsort zugeführt. Das Gas braucht weder gewaschen noch getrocknet zu werden. Dem Nachlassen der Gasentströmung dadurch, dass sich die Bombe mit Eis beschlägt, hilft man durch Einstellen der Bombe in warmes Wasser nach.

*) Darunter auch die genannte Firma.

Wegen seiner Handlichkeit findet das flüssige Chlor bereits ausgedehnte Verwendung. Es dient zur Herstellung von Brom aus den Endlaugen der Stassfurter Kalisalze, zur Darstellung der Chloride des Schwefels, Phosphors, Siliziums, Eisens, Aluminiums, sowie Sulfurylchlorids, ferner zur Darstellung aller möglichen organischen Chlorverbindungen, wie Chloral, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Mono- und Dichlorbenzol, Benzalchlorid zur Darstellung der gechlorten Anthrazen- und Naphtalinderivate, sowie Chloressigsäure, die zur Herstellung von künstlichem Indigo gebraucht wird.

Auch für Bleichereizwecke findet das Chlor immer wachsende Verwendung. Durch Einleiten in Kalkmilch oder Natronlauge wird es glatt verschluckt unter Bildung von unterchlorigsauren Bleichsalzen. Durch Kühlung und geeignete Konzentration hat man es völlig in der Hand, alles Chlor in Form der stark bleichenden unterchlorigsauren Salze zu erhalten. Gegenüber der Herstellung durch Lösung von Chlorkalk in Wasser bietet die Verwendung von Bleichflüssigkeit aus Bombenchlor folgende Vorteile: Man hat bei Bombenchlor keine Verluste an bleichendem Chlor. Es ist eine bekannte Erfahrung, dass „der Chlorkalk im Sommer zurückgeht", d. h. eine Selbstzersetzung erleidet (5—10 %). Er enthält ferner immer Chlorkalzium und Chlorate, deren Einfluss auf die Faser sicher nicht von Vorteil ist. Da er ausserdem unlösliche Bestandteile enthält, so verbleibt immer bleichendes Chlor im Schlamm. Man hat infolgedessen bei Anwendung von Chlorkalk mit einer Verwertung von nur 80—85 % des in ihm enthaltenen Chlors zu rechnen. Ferner ist der Transport und das Stäuben der schweren Chlorkalk-Fässer während des Entleerens sehr lästig. Alle diese Nachteile kommen beim flüssigen Chlor in Wegfall. Man geht immer von hundertprozentigem Chlor aus, hat bei dichten Verbindungen keinerlei Verluste und erhält sämtliches

Digitized by Google

Chlor als bleichendes Chlor wieder. Man kann sich die Bleichlösung immer frisch bereiten; der Transport und die Bedienung der Bomben ist sehr einfach und handlich. Das flüssige Chlor wird deshalb in der Zellulose-Bleichung überall da mit Chlorkalk vorteilhaft konkurrieren können, wo Aetzkalk billig zu haben ist.

Stärke der Chlorkalklösungen.

Die Chlorkalklösungen werden bis zu 7 ° Bé, d. h. mit etwa 31 g wirksamem Chlor im Liter (etwa 89 g 35% Chlorkalk) vielfach für Zellstoffe gewünscht. Mit starken Lösungen geht der Bleichprozess schneller vor sich, indessen haben die starken Lösungen auch Nachteile (s. oben S. 521, r. Sp.), so dass dieselben nur im Notfalle Verwendung finden sollten.

Von praktisch erfahrenen Papierstoffbleichern wird vielfach 3½—4° Bé ≅ 15—20 g/l wirksames Chlor empfohlen, um Stroh- und Holzzellstoffe günstig zu bleichen.

Zu vorstehenden Sätzen bemerkt Herr W. Schacht:

„Das mag mit der heutigen Anschauung der meisten Zellstoff-Fabrikanten übereinstimmen, entspricht aber meinen Erfahrungen nicht.

Das Arbeiten mit dünnen Bleichlösungen erfordert sehr viel Zeit und lässt nie den höchsten Bleicheffekt zu. Ich erachte die Arbeit mit den stärksten Lösungen für am vorteilhaftesten.

Starke Bleichlösungen bleichen schnell und geben höchste Weisse. Unter 8° Bé (≅ 36 g/l wirksames Chlor) wollen meine Techniker schon gar nicht mehr nehmen. Hand in Hand damit muss höchste Stoffkonzentration gehen.

Je trockener die Bleicharbeit sich vollzieht um so vorteilhafter, deshalb erzielt man die besten Bleicheffekte beim Bleichen der Stoffe im Kollergang, Zerfaserer und Kneter."

Weiter unten beim „Bleichprozess" wird mehrfach Gelegenheit sein, auf die Stärke der Lösungen und die Stoffkonzentration zurückzukommen.

Nachtrag.

Entharzung des Sulfitstoffes.

(Zu S. 517 und 720.)

Einer meiner früheren Beamten, jetzt Direktor einer Sulfitzellstoff-Fabrik im Norden, schreibt als Pseudonym „Bastl" darüber* folgenden für die Sulfitzellstoff-Fabrikanten wichtigen Satz:

Wenn wir Sulfitstoffsieder unseren Stoff mit einer Temperatur von über 170° C kochen könnten, würde das Harz als Terpentin mit den Gasen weggehen, und es gäbe keine Harzkalamität. Da wir aber nur bis auf 130 bis 135° C gehen, lösen wir zwar das Harz, aber es bleibt an der Zellulose hängen. Um das Harz möglichst zu entfernen, gibt es nur das Mittel, den Stoff heiss zu waschen.

Ist die Kochung fertig und öffnet man den Kocher zum Waschen, so erniedrigt sich die Temperatur des Stoffes, und das gelöste Harz setzt sich als feines Häutchen auf die Faser; gibt man dann auch noch kaltes Wasser zu, so ist die Faser und das Harz innig miteinander verbunden, und es ist sehr schwer, beide wieder zu trennen. Ein solcher Fall tritt beim Quirl ein, wo durch die Reibung Wärme entsteht und dadurch Harz mechanisch abgelöst wird, ferner beim Holländer und speziell beim Bleichholländer, wo der Stoff durch Dampf erwärmt wird. Auch die besten Fangvorrichtungen, die es gibt, sind nicht im stande, die Zellulose nur annähernd harzfrei zu machen, während heisses Waschen des Stoffes im Kocher manchem Zellstofffabrikanten das Leben erleichtert.

Meine Vorrichtung ist folgende:

Ich habe 2 Kühlbottiche zum Kühlen der Kocherabgase. Das warme Wasser aus dem ersten Kühlbottich geht in ein Sammelreservoir; in diesem Reservoir liegt eine Kupferrohrschlange mit möglichst grosser Heizfläche. Diese ist mit dem Sammelreservoir und einem Heisswasserreservoir verbunden. Ausserdem ist noch ein Injektor vorhanden. Das Arbeiten geschieht auf folgende Weise: Gleichzeitig mit dem Ablaugeventil am Kocher wird auch das Ventil am Sammel-

* Dieser Artikel fand im Wochenblatt für Papierfabrikation 1906, No. 34, S. 2641 bereits Aufnahme.

Digitized by Google

reservoir zum Anfüllen der Schlange geöffnet, und das Wasser geht kontinuierlich aus dem Sammelreservoir durch die Schlange in das Heisswasserreservoir, wodurch es schon ziemlich heiss wird. Sobald dann die Ablauge aus dem Kocher heraus ist, pumpe ich mit dem Injektor das heisse Wasser in den Kocher und wasche so ungefähr eine Stunde; ist der Druck aus dem Kocher entfernt, nehme ich den oberen Deckel weg und wasche mit lauem Wasser nach, bis die ganze Wärme aus der Ablauge verbraucht ist.

In Fabriken, wo der Stoff mit Druck ausgeblasen wird, ein Auswaschen im Kocher deshalb nicht möglich ist, darf beim Ausblasen kein kaltes Wasser zugegeben werden.

Um zu vermeiden, dass das Wasser, welches zum Niederschlagen der Dämpfe in das Abzugsrohr geleitet wird, nicht in den Stoff kommt, verwendet man mit Vorteil ein Abzugsrohr b, wie nebenstehend abgebildet.

Mit diesem Abzugsrohr erreicht man folgende Vorteile:

1. als Niederschlagwasser kann Abwasser verwendet werden;

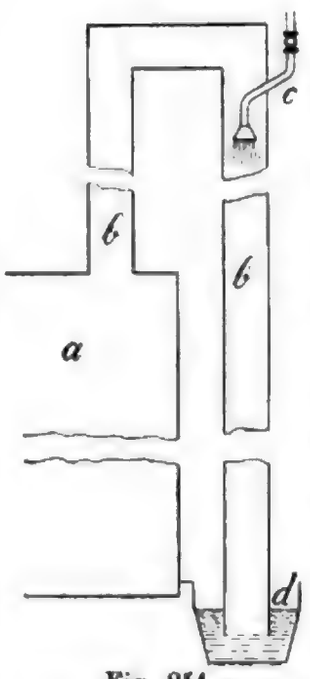


Fig. 254.

a. Ausblasebottich c. Wasserleitung
b. Abzugsrohr d. Abwasserkanal.

2. da das Ende des Abzugsrohres im Wasser mündet, ist das Verunreinigen der Luft vollkommen ausgeschlossen, und

3. das in den Abdämpfen enthaltene Harz geht mit dem Niederschlagwasser ab.

Nach dem Ausblasen wird der Stoff im Ausblasebottich mit heissem Wasser gut ausgewaschen. Wird die Zellulose so gewaschen, so ist sie auch harzfrei, d. h. reiner als mit jedem anderen angepriesenen Mittel.

Der Harzgehalt einiger Nadelholzzellstoffe ist von Prof. W. Herzberg* festgestellt. Danach enthalten deutsche Stoffe:

Natronstoffe	ungebleicht	0,01 – 0,13	pCt	Harz,		im	Mittel	0,04	pCt
„	¼ bis ⅓ gebleicht	0,01 – 0,07	„	„		„	„	0,03	„
Sulfitstoffe	Mitscherlich ungebl.	0,37 – 0,85	„	„		„	„	0,58	„
	„ gebleicht	0,32 – 0,60	„	„		„	„	0,44	„
Ritter Kellner	ungebleicht	0,48 – 0,78	„	„		„	„	0,59	„
„ „	gebleicht	0,22 – 0,65	„	„		„	„	0,45	„
Unbek. Verf.	ungebleicht	0,38 – 1,07	„	„		„	„	0,72	„
„ „	gebleicht	0,28 – 0,60	„	„		„	„	0,42	„

In ungebleichtem Sulfitstoff, der bei Verarbeitung zu Papieren Störungen verursacht hatte, stellte Herzberg 1,08 pCt Harz fest.

Auch in Schweden wurde der Harzgehalt ungebleichten Sulfitstoffes in den Grenzen 0,37—1,07 pCt, in einem Falle sogar 1,58 pCt gefunden.

Elektrolytische Bleichlösungen.

Die Elektrolyt-Bleiche ist seit vielen Jahren in den Zweigen der Textil-Industrie eingeführt und wird wegen ihrer Vorzüge gegenüber der Chlorkalkbleiche (Sauberkeit, Billigkeit etc.) sehr hoch geschätzt. Diese Industrie arbeitet allerdings unter wesentlich anderen Verhältnissen, sie braucht verhältnismässig dünne Bleichlaugen, wenig Chlorkalk u. dementsprechend, verglichen mit dem Warenwert, geringe Kostenaufwendung gegenüber der Papierindustrie. Nach vielen Misserfolgen in den letzten 10 Jahren hat sich neuerdings vereinzelt die Elektrolytbleiche doch auch zum Bleichen von Lumpenstoffen und Zellulosen Eingang verschafft, und es bricht sich anscheinend die Ansicht in den Kreisen hervorragender Fachleute Bahn, dass unter Umständen die Vorzüge der elektrischen Bleiche für die Papierstoffe derartig hervorragende sind, dass die allgemeine Einführung derselben auch in der Papierstoff-Industrie nur eine Frage der Zeit sein dürfte.

Die gegenwärtig noch weit verbreiteten Bedenken gegen die Beschaffung umfang

* Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt Gross-Lichterfelde W., Jg. 1904 Heft 4. Siehe auch Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1905, S. 1004.

Digitized by Google

reicher elektrischer Bleicheinrichtungen in diesen Industrien können eine Folge der hohen Anschaffungskosten und geringen Widerstandsfähigkeit der älteren Anlagen im Grossbetriebe sein. Ueberaus zarte, daher empfindliche Platin-Elektroden, ungeeignete Pump- und Kühlvorrichtungen gaben gar häufig Anlass zu unliebsamen Betriebsstörungen, zu kostspieligen Reparaturen und Erneuerungen.

Es ist nun im Laufe der Jahre gelungen, die Missstände und Störungen zu beseitigen, und es sind einige verschieden konstruierte und armierte Apparate eingeführt, die die Elektrolytbleiche auch für das Papierfach vorteilverheissend erscheinen lassen. Darum ist hier der Ort, auf Herstellung der auf elektrischem Wege gewonnenen Bleichlösungen näher einzugehen.

Um Missverständnissen vorzubeugen, erklärt Verfasser, an dieser Stelle nicht auf Grund praktischer Erfahrung und nicht als Elektrochemiker sprechen zu können; er begnügt sich damit, über das zu referieren, was ihm die an der Einführung interessierten Elektrizitätsfirmen sehr entgegenkommend einsandten. Er glaubt, an dieser Stelle auch nicht verschweigen zu dürfen, dass er von Benutzern der Elektrolyse, wie das immer in solchen Fällen geht, günstige und weniger günstige Urteile vernommen hat.

Es ist zu hoffen, dass die allernächste Zeit eine vollständige Klärung bringt, denn in Versuchs- und Betriebsanlagen arbeiten tüchtige Theoretiker und Praktiker an der Lösung der Aufgabe und an weiterer Verbesserung des schon Erreichten.

Erklärungen.

Elektrolyse heisst elektrochemische Zersetzung. Der galvanische Strom ist es, der Zersetzungen flüssiger chemischer Verbindungen herbeiführt. Elektroden heissen die beiden in unangreifbare (oder fast unangreifbare) Platten (am besten Iridium- oder Platin-, ferner Kohle-Platten) ausgehenden Drahtenden einer galvanischen Batterie. Die mit dem positiven Pol der Batterie verbundene Platte heisst Anode oder positive Elektrode, die Platte des negativen Poles Kathode oder negative Elektrode. Verschiedene Lösungen oder geschmolzene Substanzen werden beim Elektrolysieren, d. h. beim Durchleiten des Stromes, in ihre Bestandteile zerlegt. Der zersetzbare Körper heisst Elektrolyt, die Bestandteile des zersetzten Körpers heissen Ionen.

Hat man eine wässerige Kochsalz- oder Natriumchlorid- (Na Cl) Lösung als Elektrolyt, so sammeln sich Chlor-Ionen an der Anode, Natrium-Ionen an der Kathode. Die Chlor-Ionen häufen sich zu Chlormolekülen. Die Natrium-Ionen können in der Flüssigkeit nicht bestehen, sie zersetzen das Wasser in Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O); der Wasserstoff entweicht, wie man am Aufbrausen an der Platte erkennt, u. es bildet sich Natriumoxyd (Na_2O), bezw. im Beisein von Wasser Natriumhydroxyd oder Aetznatron (Na O H), d. h. eine alkalische Flüssigkeit.

Durch Elektrolyse kann man also aus einer wässerigen Natriumchloridlösung Chlor und Aetznatron herstellen, wenn man die Anoden- und Kathodenprodukte durch Scheidewände (Diaphragmen) von einander getrennt auffängt. Lässt man aber die Produkte des Elektrolysers sich vermischen, so erhält man eine Lösung, die in der Hauptsache Natriumhypochlorit (Na Cl O) enthält. Nebenher kann sich aber auch Natriumchlorat ($Na Cl O_3$) bilden.

Nach Dr. Oettel (Zeitschr. für Elektrochemie, 1. Jg. S. 356 u. 474) nimmt man jetzt allgemein an, dass sich bei der Elektrolyse der Natriumchlorid-Lösung in der Kälte Natriumhypochlorit, in der Wärme Natriumchlorat bildet.

Man kann sich die chemischen Umsetzungen wie folgt vorstellen:

$$\underset{\text{Aetznatron}}{2\,Na\,O\,H} + \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl} = \underset{\text{unterchlorigs. Natron}}{Na\,O\,Cl} + \underset{\text{Natriumchlorid}}{Na\,Cl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Durch Hinzutreten weiteren Chlors bildet sich bei niederer Temperatur die noch leichter zerfallende unterchlorige Säure (H O Cl) nach folgender Umsetzung:

$$\underset{\text{unterchlorigs. Natron}}{Na\,O\,Cl} + H_2O + 2\,Cl = Na\,Cl + \underset{\text{unterchlorige Säure}}{2\,H\,O\,Cl.}$$

Digitized by Google

Schliesslich bei höherer Temperatur bildet sich Chlorat ($NaClO_3$).

Da das Chlorat nicht bleichend wirkt, so ist bei der Konstruktion der Apparate und bei Handhabung der Verfahren darauf Rücksicht zu nehmen, dass die Hypochloritbildung besonders unterstützt und die Chloratbildung zurückgehalten wird.

Bemerkenswert ist, dass bei der elektrischen Bleichlösungsherstellung aus Chlornatrium bei niederer Stromdichte die Stromausbeute rasch abnimmt, wenn der Hypochloritgehalt der Lösung steigt; es wird daher empfohlen, dünne Hypochloritlösungen (etwa 4 g/l Chlor) herzustellen, die ja für viele Bleichzwecke (Textilindustrie) genügen.* Bei Anwendung hoher Stromdichten an der Kathode können auch konzentrierte Hypochloritlösungen mit guter Stromausbeute erzielt werden. Dr. Oettel hat Stromdichten von 1,46—14,6 A/qdm angewendet.

Unterchlorigsaures Natron (Na O Cl) und unterchlorige Säure (H O Cl) sind nun Verbindungen, welche Chlor ebenso leicht freilassen wie der oben besprochene unterchlorigsaure Kalk der Chlorkalklösungen. Die Wirkung der durch Elektrolyse gewonnenen Lösung wird also, wenn nicht eine bessere, doch mindestens die gleiche wie die der Chlorkalklösung sein; durch Zersetzen des Wassers wird bei Vorhandensein freien Chlors sich wieder Salzsäure bilden, und der freie Sauerstoff wird bleichend auf Wasserstoff enthaltende Verbindungen wirken. Ein grosser Vorteil wird den Elektrolytlösungen im Fehlen der Kalksalze zugeschrieben. Die Verwendung der in besonderen Nebenapparaten (Elektrolyseuren) gewonnenen und in Bassins gesammelten Bleichlösungen verlangt im übrigen genau dieselben Einrichtungen (Bleichholländer etc.), wie sie bei Anwendung der Chlorkalklösungen nötig sind.

Mit der praktischen Anwendung der Elektrolyt-Bleiche für Papierstoffe hat sich, abgesehen von den Versuchen des Franzosen Hermite unter Verwendung von Chlormagnesium, die heute nur noch geschichtlichen Wert haben, wohl zuerst die Firma Siemens & Halske in Wien beschäftigt.

C. F. Dahlheim sagt im Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1897, S. 2199, dass sich das etektrolytische Bleichverfahren vorteilhaft für Strohstoff verwenden lasse, wenn eine nicht zu teure Betriebskraft zur Verfügung stehe und Rohsalz billig sei. Man entwässert den von den Raffineuren kommenden Stoff in Kästen oder auf Entwässerungsmaschinen und trägt denselben in feuchten Brocken, Bahnen oder Blättern in die Bleichholländer ein. Man bleicht heiss (bis zu 60 ° C) unter Zufluss der Elektrolytlauge, die nur 1 pCt. wirksames Chlor (bei 10 pCt. ursprünglicher Kochsalzaufwendung), daneben aber auch grosse Mengen Kochsalz enthält. Das wirksame Chlor ist als unterchlorigsaures Natron (Na O Cl) in der Lösung. Nach Zusetzung des Na O Cl wird der Stoff wieder in Stoffkästen abgelassen, das an Kochsalz reiche Abflusswasser wird aufgefangen und unter Zugabe von frischem Salz wieder in den Elektrolyseuren wirksam gemacht. In den Stoffkästen muss dann der Stoff gründlich mit frischem Wasser ausgewaschen, d. h. von den Zersetzungsprodukten und dem Salz vollständig befreit werden. Dahlheim sagt noch wörtlich:

„Die elektrolytische Bleichflüssigkeit ist vollkommen klar und entwickelt wenig Geruch. Ihre Wirkung übertrifft an Schnelligkeit und Intensität die einer Chlorkalklösung von gleicher Stärke. Weitere Vorteile bei dem elektrolytischen Bleichverfahren gegenüber der Chlorkalkbleiche sind grössere Reinlichkeit und grössere Ungefährlichkeit für die mit dem Bleichen betrauten Arbeiter."

In einem späteren Artikel Dahlheims* heisst es an Hand von bildlichen Darstellungen weiter:

Fig. 255 zeigt uns in 1/10 natürlicher Grösse einen Elektrolyser, wie Siemens & Halske in Wien solche in neuester Zeit (1897) zur Anwendung bringen. Dieses

* Hölbling, Bleichmaterialien. J. Springer, Berlin 1902, S. 153.

* Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1897, S. 366

Digitized by Google

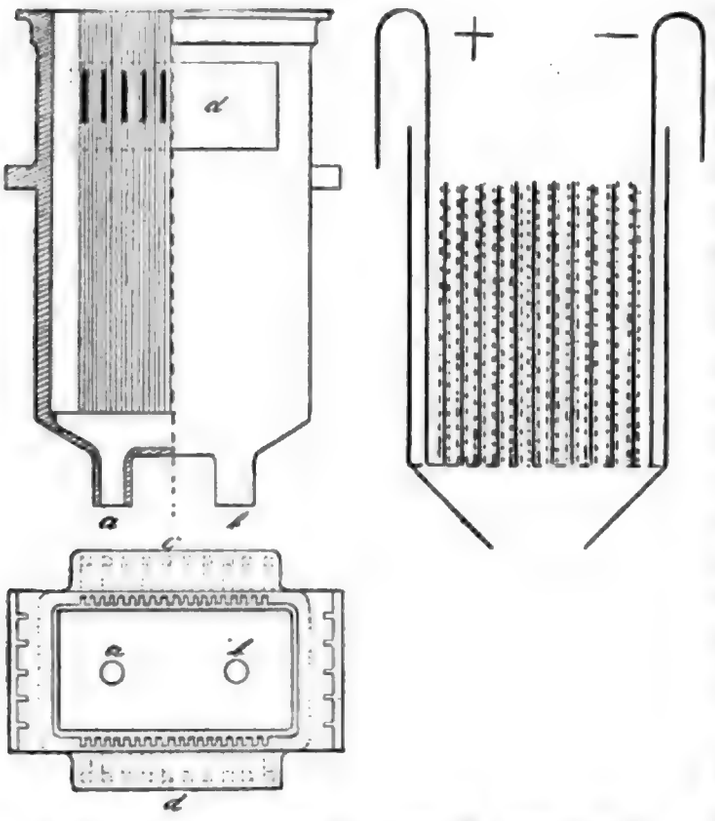


Fig. 255. Elektrolyseur Siemens & Halske 1897.

prismatische Gefäss mit abgerundeten Ecken besteht ganz aus hartem, feinkörnigem Steinzeug. Es besitzt zwei massive Ansätze zum Aufhängen, zwei runde Zuführungsstutzen a und b, sowie zwei rechteckige Abflussstutzen c und d, die ihrerseits durch die im Grundriss punktiert angedeuteten Kanäle und die im halbgeöffneten Aufriss sichtbaren, schwarz gezeichneten Schlitze mit dem Innern des Gefässes in Verbindung stehen. Die im Grundriss an den beiden inneren Längsseiten bemerkbaren Auszackungen dienen zum Einsenken der Elektroden. Die Auszackungen an den äusseren Schmalseiten sind zur Aufnahme der Leitungskabel bestimmt. Die Elektroden bestehen aus Glasplatten, welche mit Platin-Iridium-Draht saitenartig bespannt oder, präziser ausgedrückt, umwickelt sind. Die Platten werden hintereinander in die Elektrolyser eingeschaltet, wie Fig. 255 zur Darstellung bringt. Die Platten, resp. deren Drähte stehen miteinander nicht direkt in Verbindung, nur die zwischen ihnen zirkulierende Salzlösung dient als das den Kontakt herstellende Medium. Die beiden Endplatten bestehen aus einem Gewebe von Platin-Iridiumdraht und führen den Strom zu, die linke, mit + bezeichnete Platte den positiven, die mit — bezeichnete Platte den negativen. Jede der in der Zeichnung dargestellten elf Mittelplatten ist von den sie umgebenden Zellen seitlich durch Paragummi abgedichtet, so dass der elektrische Strom seinen Weg nicht um die Platten herum nehmen kann, sondern gezwungen ist, die zwischen den Platten, resp. deren Drähten spielende Flüssigkeitsschicht zu durchdringen. Sämtliche Drähte der rechten Seite jeder einzelnen Platte sind sonach positiv, jene der linken Plattenseite negativ geladen.

Zur Spaltung einer Kochsalzlösung ist eine bestimmte Spannung nötig, und zwar beträgt dieselbe 2,5 Volt; um aber gleichzeitig eine entsprechende Anzahl von Ampere durch den Elektrolyser zu bringen, wählten Siemens & Halske nicht die untere Grenze, unterhalb welcher keine Spaltung der Salzlösung erfolgen würde, sondern nahmen pro Zelle 5 Volt an; einen Spannungsverlust von 5 Volt pro Elektrolyser angenommen, ergibt demnach für einen Elektrolyser mit 10 Zellen $(5 \times 10) + 5 = 55$ Volt Spannung. Die Anzahl der Ampere, welche bei dieser Spannung hindurchzugehen vermögen, richtet sich nach der Konzentration der Kochsalzlösung und beträgt bei 10 pCt Salzlösung ca. 100, bei 15 pCt Salzlösung 120 und bei 20 pCt. Salzlösung 140 Ampere. Diese Angaben haben aber nur bei einer mittleren Temperatur von 15—20° C Giltigkeit. Je höher die Temperatur ist, desto mehr Ampere können durch die Lösung hindurchgehen; da jedoch eine hohe Temperatur die Bildung höherer Oxydationsstufen, wie $NaClO_2$ und $NaClO_3$, begünstigt, so darf sie 20° C nicht übersteigen.

Die Figuren 256 und 257 zeigen uns in $^1/_{15}$ Grösse eine elektrolytische Anlage im

Digitized by Google

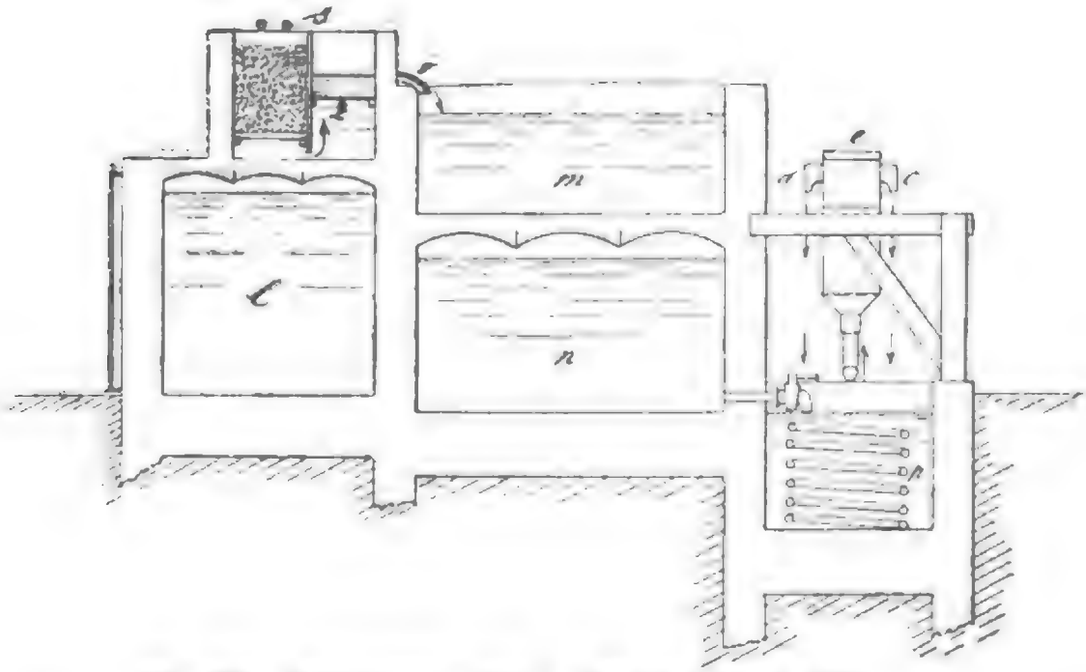


Fig. 256. Elektrolytische Anlage. Siemens & Halske 1897.

Quer- und Längsschnitt. Der Kasten s Fig. 256 stellt einen Dahlheimschen Salzlöser mit Filtriervorrichtung dar. Das Salz in der linken Abteilung liegt auf Filtriersteinen oder einer durchlochten Bleiplatte. Zwei Spritzrohre senden ihre Wasserstrahlen auf das Salz. Das Wasser dringt durch das Salz und sättigt sich immer mehr mit demselben, je weiter es nach unten kommt, läuft durch die Löcher der Bleiplatte, steigt in der Richtung des Pfeiles empor, filtriert von unten nach oben durch das Tuch z und fliesst durch das Bleirohr v und w Fig. 256 u. 257 ab. Der Rahmen des Filtriertuches wird mit Filzstreifen an den Wänden abgedichtet. Salz kann jederzeit nachgeschüttet werden, so dass der Apparat ununterbrochen arbeitet, bis eine Reinigung nötig ist; diese wird durch einen Spritzschlauch und ein Schmutzventil bewerkstelligt. Die Salzlösung gelangt aus dem Filtrierapparat s in das Mischungsgefäss m, wird in letzterem durch Zugabe von Wasser auf die erforderliche Verdünnung gebracht und dann durch einen im Boden befindlichen Stöpsel in das Vorratsgefäss n abgelassen, von wo sie durch einen Bleiwechsel periodisch nach p abgelassen werden kann. Das Gefäss p enthält eine Kühlschlange aus Hartblei, und in einiger Entfernung über demselben ist der Elektrolyser auf einem Holzgerüst befestigt.

Die Anlage arbeitet nur mit einem Elektrolyser der grössten Type, die ca. 21 Pferdestärken zum Betriebe erfordert und 30 kg Chlor, entsprechend ca. 100 kg Chlorkalk, pro 24 Stunden zu erzeugen imstande ist. Bei Anwendung mehrerer Elektrolyseure werden die Zuführungsstutzen der einzelnen durch ein gemeinschaftliches Rohr miteinander verbunden.

Nachdem das Gefäss p mit Salzlösung gefüllt ist, wird die aus Hartblei hergestellte Zentrifugalpumpe t Fig. 257 in Bewegung gesetzt. Die Pumpe saugt aus p durch das Bleirohr h und schafft die Flüssigkeit durch das Bleirohr i und die Zuführungsstutzen a und b in den Elektrolyser e. In letzterem umspült sie die Elektroden, wird zum Teil zersetzt, passiert dann die auf Fig. 255 schwarz gezeichneten Schlitze der Elektrolyserwandung und die Kanäle und fliesst zu beiden Seiten durch die Ausführungsstutzen c (und d) in das Gefäss p zurück. Diese Zirkulation der Flüssigkeit wiederholt sich solange, bis der gewünschte Gehalt an Chlor erreicht ist. Ist letzteres

Digitized by Google

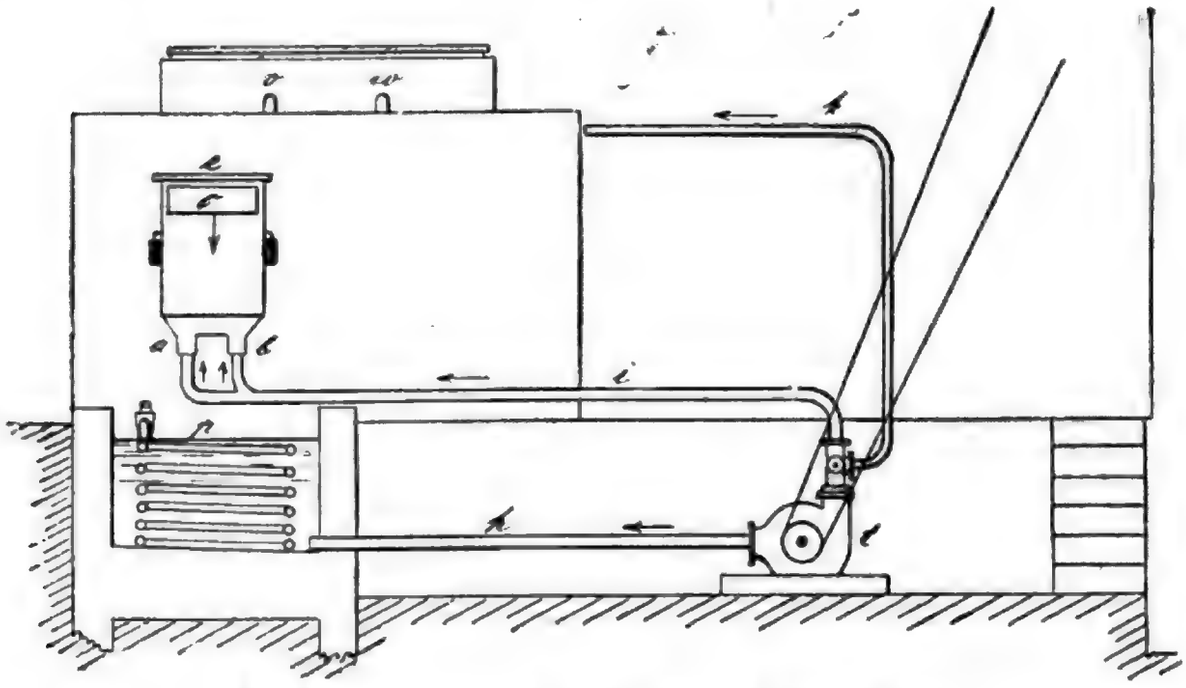


Fig. 257. Elektrolytische Anlage. Siemens & Halske 1897.

der Fall, so wird durch Umstellen des Dreiweghahnes an der Pumpe t die fertige Bleichlauge aus p durch das Rohr k Fig. 257 in das Reservoir l Fig. 256 entleert. Dieses Reservoir ist mit einem Wasserstand nebst Skala versehen; ein Injektor gestattet, die vorgeschriebene Menge Bleichlauge aus dem Reservoir nach den Bleichholländern zu schaffen. Die Dynamomaschine kann entweder in der Nähe der Elektrolyser oder in einem beliebigen anderen Lokale aufgestellt werden. Die Zuleitung des zur Zersetzung des Kochsalzes dienenden elektrischen Stromes geschieht durch Kabel, die unterirdisch oder an der Decke des Gebäudes zu führen sind.

Da die Elektrolyser nur aus Steinzeug, Glas und Platin bestehen und alle übrigen Gefässe aus Zement hergestellt werden, so ist die Widerstandsfähigkeit der ganzen Anlage eine ausgezeichnete. Selbst Blei und Kautschuk sind in äusserst beschränktem Masse angewendet, und somit ist die Gefahr ausgeschlossen, dass Kautschukbröckel oder Bleioxyd die Bleichlauge verunreinigen. Die Dynamomaschine der elektrolytischen Bleichanlage kann auch ohne weiteres als Lichtquelle für die Fabrik mitbenutzt werden, so dass eine besondere Anlage für die Beleuchtung nicht erforderlich ist.

Die Firma Siemens & Halske hat sich ferner um die Elektrolytbleiche grosse Verdienste erworben. Nach der zur Verfügung gestellten Druckschrift 131 vom Jahre 1905 der Firma

Siemens & Halske Aktiengesellschaft, Wernerwerk, Berlin-Nonnendamm

hat jetzt die Anlage zur Herstellung elektrolytischer Bleichlauge, System Dr. K. Kellner, folgende Gestalt (Fig. 258) angenommen:

A. 1 Bassin zur Auflösung des Salzes,
B. 2 Bassins zum Absitzen der Salzlösung,
C. 1 Kühlbassin (gleichzeitig Auflage des Elektrolyseurs),
D. 1 Kühlschlange aus gewöhnlichem Weichbleirohr,
E. Kühlwasserzufluss,
F. Kühlwasserabfluss,
G. 1 Zentrifugalpumpe aus Steinzeug oder Hartblei,
H. 1 Druckregler zur Regelung der Laugenzirkulation,
I 1 Ueberlaufrohr,
K. 1 Elektrolyseur,
L. Elektrische Leitungen,
M. 1 Schalttafel,
N. 1 Bleirohrleitung zum Vorratsbassin für fertige Bleichlauge,
O. 1 Vorratsbassin für fertige Bleichlauge,
P. Vorratsraum für Salz.

Nach der Druckschrift wurden (1905)

Digitized by Google

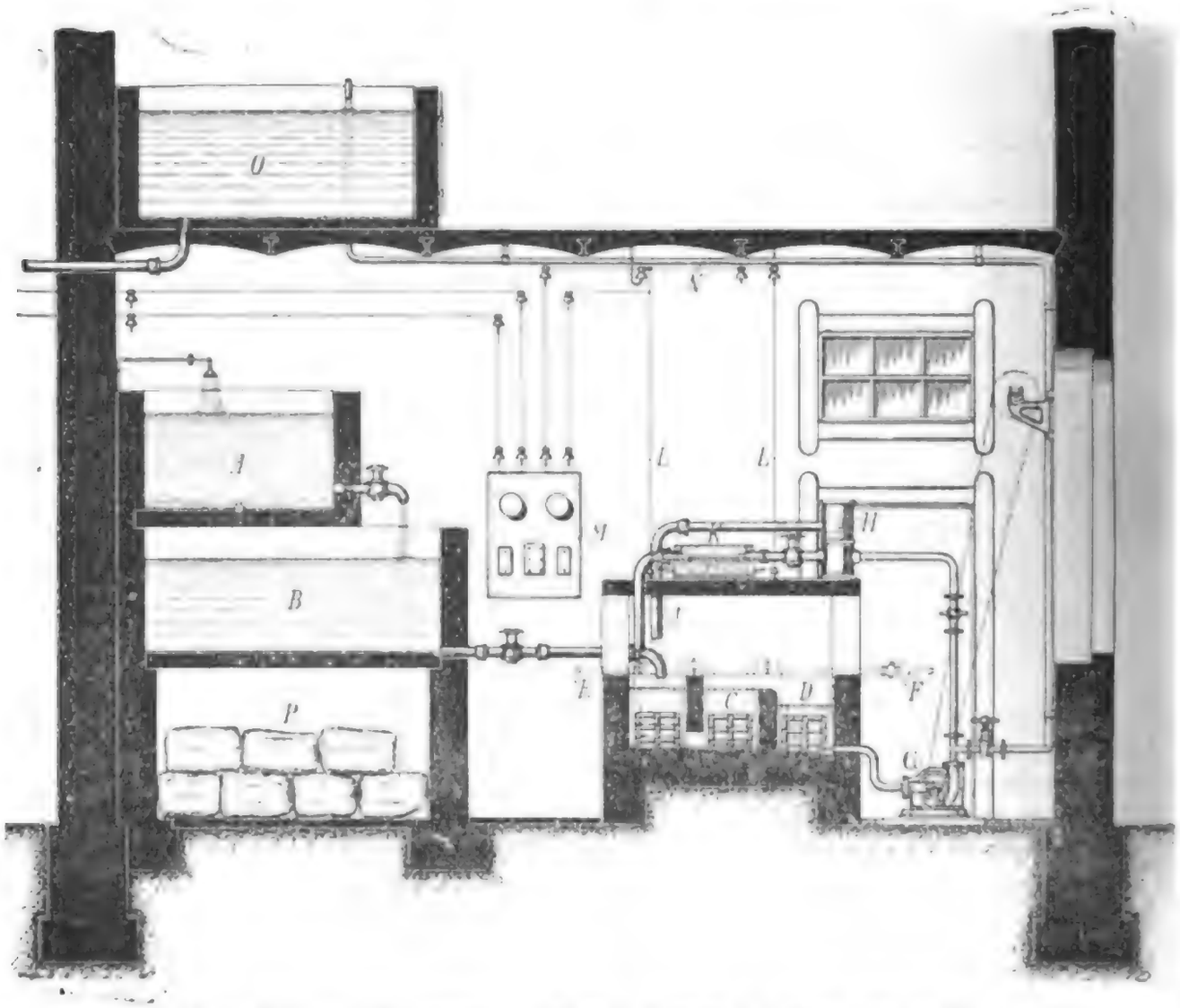


Fig. 258. Elektrolytlauge-Herstellung. Siemens & Halske. Berlin 1905.

die Elektrolyseure nach dem Patent Dr. Karl Kellner als „Bodenelektroden", die Elektroden als Drahtnetze aus Platin-Iridium in das mit Steingut und Glas ausgekleidete Elektrolyseurgefäss horizontal eingebaut.

Die einzelnen Zersetzungszellen sind nebeneinander stufenförmig so angeordnet, dass die Lauge im Schlangenwege die einzelnen Zellen durchfliesst. Die Schaltung der Elektroden ist eine bipolare, so dass nur zwei Stromzuführungen vorhanden sind, derartig ausgebildet, dass eine Korrosion derselben ausgeschlossen ist.

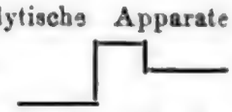
Die Elektroden können behufs Kontrolle aus dem Apparate leicht entfernt und wieder eingebaut werden.

Die Grössen der Apparate werden nach der verlangten Produktion wirksamen Chlors pro Stunde berechnet. Sie werden für jede Spannung und Stromstärke gebaut und besitzen die denkbar grösste Lebensdauer; speziell die Elektroden sind unverwüstlich.

Der Siemens & Halskesche Elektrolyseur in neuester Gestalt ist in Fig. 259 dargestellt.

Brieflich teilt die Firma bezüglich ihrer Elektroden noch (3. 9. 06) mit, dass ihr Elektrolyseur durch das D. R. P. 165 486, Kl. 12 h geschützt ist.

Der Patentanspruch dieses Patentes lautet:

„Elektroden für elektrolytische Apparate bestehend aus ⌐¬ oder  -förmigen Körpern, welche entweder voll oder gitterförmig aus einem oder aus zwei verschiedenen Stoffen angefertigt werden können und welche in dem Apparat derart angeordnet sind, dass niedere Zwischenwände von denselben

Digitized by Google

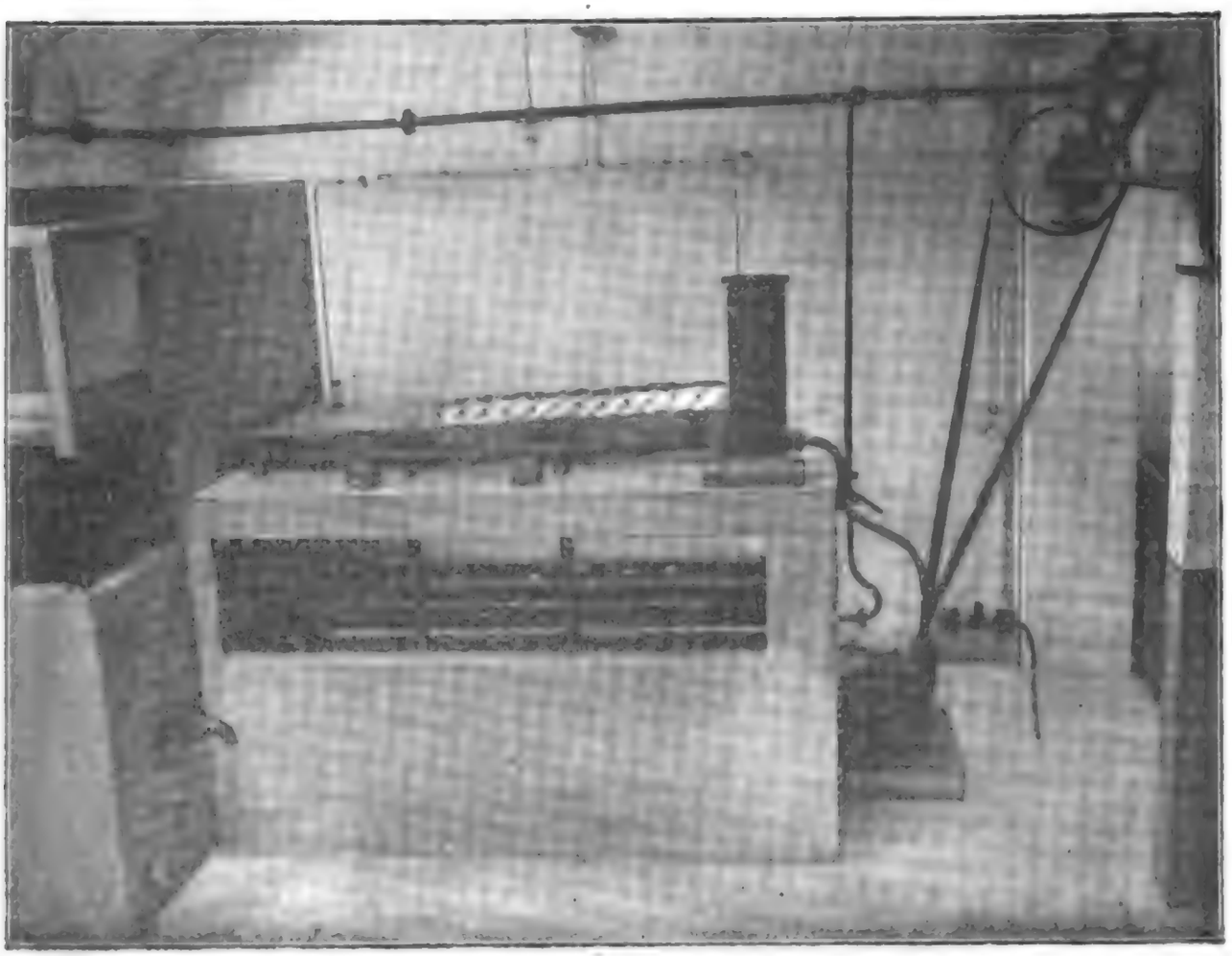


Fig. 259 Elektrolyseur mi Pumpe etc. Siemens & Halske. Berlin 1906.

derart durchdrungen und überbrückt werden, dass der obere Teil einer solchen Elektrode über den unteren der nächstfolgenden zu liegen kommt, so dass die beiden Teile einer Elektrode mit entgegengesetzten Vorzeichen funktionieren.

Arbeitsvorgang bei der elektrolytischen Herstellung von Bleichlauge. In dem Bassin A wird das für die tägliche Produktion notwendige Salz in Wasser gelöst und hierauf in das darunter befindliche Absetzbassin B abgelassen. In diesem Bassin B verbleibt die Salzlösung so lange, bis sie ganz klar ist und sich alle eventuellen Verunreinigungen am Boden abgesetzt haben. Um nun ein kontinuierliches Arbeiten zu ermöglichen, sind zwei solcher Absetzbassins angeordnet, so dass in einem Bassin sich immer fertige Salzlösung befindet und das andere Bassin für das Absetzen der Salzlösung bereit ist. Die Salzlösung muss man auf die vorgeschriebene Konzentration von 7—16 % bringen.

Die klare Salzlösung wird nun mittels einer Blei- oder Steinzeugrohrleitung in das Kühlbassin C gelassen. Mittels der Zirkulationspumpe G wird die Salzlösung durch die Steinzeugrohrleitung in den Elektrolyser K gedrückt und durchfliesst denselben im Schlangenweg, wobei durch das Einwirken des elektrischen Stromes (welcher durch die Leitungen L nach Passieren der Schalttafel M von der Dynamo zugeführt wird) die Salzlösung in Natriumhypochloritlösung umgewandelt wird. Nachdem die Lauge den Elektrolyseur K durchflossen hat, fliesst sie wieder durch Steinzeugrohre in das Kühlbassin C.

In diesem befinden sich Kühlschlangen D aus gewöhnlichen Weichbleirohren, welche von kaltem Wasser durchflossen werden und den Zweck haben, die Lauge auf einer konstanten Temperatur zu halten (21—23°C), d. h. die durch den Stromdurchgang erzeugte Wärme wieder auszugleichen. Die

Lauge zirkuliert solange zwischen Kühlgefäss C. Pumpe G und Elektrolyseur K. bis sie die gewünschte Konzentration an aktivem Chlor erreicht hat. Die fertige hochkonzentrierte Bleichlauge wird nun aus dem Kühlgefäss C durch die Bleirohrleitung N in das Chlorvorratsbassin O gepumpt.

Man kann Bleichlaugen erzeugen, die nach ihrem Chlorgehalt einer Chlorkalklösung von über 10° Bé (45–50 g/l Chlor) gleichkommen.

Die Firma nimmt* an, dass beim Lösen von Chlorkalk ungefähr 10% durch Selbstzersetzung des Hypochlorits in den Chlorkalkmühlen und Klärbassins, sowie durch die Löserückstände verloren gehen, dass ausserdem Verluste beim Lagern entstehen, so dass von gutem Chlorkalk (mit 35% Chlorgehalt) nur 30% seines Gewichtes als aktives Chlor in den Lösungen nutzbar werden. Dr. Karl Kellner hätte nun Sulfit-Zellulose, die pro 100 kg 15 kg guten Chlorkalk brauchte, mit 4 kg aktivem Elektrolytchlor gleich gut gebleicht; das entspräche nahezu 24% Ersparnis vom bezahlten Chlor und 11% Ersparnis infolge energischerer Wirkung des Elektrolyt-Chlors gegen Chlorkalklösungs-Chlor.

500 kg Chlorkalk werden demnach beim Bleichen der Sulfit-Zellulose ersetzt durch 133⅓ kg Elektrolytchlor; für Strohstoff dürfte im allgemeinen gleiche Ersparnis eintreten.

Ein Elektrolyseur für obige Leistung kostet exkl. Zoll, Fracht, Verpackung, Montage und Inbetriebsetzung M 15000.—** und eine dazu passende Zentrifugalpumpe aus Hartblei oder Steinzeug M. 500—. Beide Einrichtungen geben in 23½ Stunden die in der nachfolgenden Garantietabelle angegebene Leistung:

Konzentration der Bleichlauge in Gramm aktivem Chlor im Liter						
10	15	20	25	30	35	g/l
In 23½ Stdn. erzeugte kg aktives Chlor						
176	167	161	150	136	121	kg

* In dem schon erwähnten Brief v. 3. Sept. 1906 an den Verfasser.

** Der Preis ändert sich naturgemäss mit dem gegenwärtig stark steigenden Platinpreise.

Die zu verwendende Salzlösung soll 15 kg Salz in 100 l Lösung enthalten, sie hat bei 15° C 1,100 spez. Gew. oder 13° Bé. Die Stromstärke ist im Mittel 366 Ampere bei einer Klemmenspannung von 112 Volt im Mittel.

Um ein Bild von der Leistung eines solchen Apparates zu geben, sind in der folgenden Tabelle S. 543 die Versuchszahlen an einem ähnlichen Apparat, sinngemäss auf den vorliegenden Fall umgerechnet, angegeben.

Für die Kostenberechnung, letzte Spalte der Tabelle, sind für Kühlschlange, Leitungen, Schalttafel etc. M. 2500 eingesetzt worden.

Bei 2,1 Pfg. für 1 Pferdestärkestunde ist 1 KW-Stunde inkl. entstehender Verluste zu 3,2 Pfg angenommen.

Die Temperatur der Lauge während des Versuches war 20–22° C, die Salzlösung war neutral bis ganz schwach alkalisch. Zur Salzlösung werden Zusätze gemacht (Pat. angemeldet).

Durch Interpolation findet man, dass bei 25 g/l Chlor der fertigen Salzlösung in 23½ Stunden 161 kg aktives Chlor erzeugt worden wären. Das kg Chlor würde 31,3 Pfg. kosten. Da nach obigem 3 kg Chlorkalk durch 0,8 kg Elektrolytchlor (500 durch 133⅓) ersetzt werden, so kostet der Ersatz von 1 kg Chlorkalk $\frac{31.3 \cdot 0.8}{3}$

≅ 8,4 Pfennige.

Die Firma baut bei teurer Kraft auch Elektrolyseure, die um 10% weniger Kraft brauchen; die Apparate werden dann teurer.

Es wird zu diesen Kosten noch bemerkt, dass Werte für Gebäude, Bassins etc. nicht berücksichtigt wurden, da etwa die gleichen Bauten wie für Chlorkalklösungen notwendig sind. Auch die Bedienung wird in beiden Fällen ungefähr gleich angenommen.

Schliesslich wird auf Band VIII und XVII von Engelhardt's Monographien für angewandte Elektrochemie, Verlag von W. Knapp in Halle a. S. verwiesen, in denen viel Aufklärendes zu finden sei.

Digitized by Google

Dauer der Elektrolyse in Stunden.	Ampere.	Volt, an den Elektrolyseurklemmen gemessen.	Chlorkonzentration in g aktivem Chlor im Liter.	Erzeugte kg aktives Chlor.	In 23½ Stunden erzeugte kg aktives Chlor.	Salzverbrauch pro kg Chlor in kg.	Kraftverbrauch pro kg Chlor in Kilowattstunden.	Stromnutzeffekt in %.	Kosten für 1 kg Chlor für circa 18000 M. Anlagekosten.
									Pfennige
0	357	106	0.0	0.0	(205)	—	(4.16)	(100.0)	—
1	368	111	7.8	8.1	190	19.20	4.86	93.6	41.4
2	369	112	14.8	15.3	180	10.10	5.24	88.1	32.9
3	375	113	20.9	21.7	170	7.18	5.63	82.3	31.2
4	368	112	26.1	27.1	159	5.74	6.03	76.9	31.3
5	367	112	30.8	32.0	150	4.87	6 40	72.7	31.8
6	367	113	34.8	36.1	141	4.31	6.83	68.5	33.0
7	364	112	38.4	39.8	133	3 81	7.21	64.8	34.1
8	360	112	41.7	43.3	127	3.60	7.56	61.8	35.2
9	362	113	44.4	46.1	120	3.38	7.99	58.6	36.8
10	357	112	46.6	48.4	114	3.22	8.43	55.5	38.4
11	361	111	48.6	50.4	108	3.09	8.91	52.6	40.2
12	357	110	50.4	52.3	102	2.98	9.33	50.1	42.0

Auf dem Rückblatt eines Briefes (August 1906) der Firma Siemens & Halske, Berlin-Nonnendamm befindet sich die Autotypie einer kleinen Anlage zur Erzeugung elektrolytischer Bleichlauge. Der Andruck lautet:

„Elektrolytische Bleiche.

Technisch und kommerziell der Chlorkalkbleiche überlegen.

In der Papier- und Textil-Industrie 2000 PS installiert!

Die von uns vertriebenen, seit 15 Jahren in der Praxis bewährten und seither ständig verbesserten Elektrolyseure sind in ihrer nun vorliegenden neuesten Konstruktion von nahezu unbegrenzter Haltbarkeit, da sie fast keiner Abnutzung unterworfen sind. Laugenkonzentration bis zu 50 g/l akt. Chlor (~ 11° Bé). Salzverbrauch minimal 3 kg, Kraftverbrauch minimal 4,5 KW pro kg wirksames Chlor."

Auf dem Prospektblatt werden allgemein Garantien für Kraft- und Salzverbrauch, sowie für Konzentration der Laugen und für fehlerfreies Material sowie Ausführung zugesagt.

Die Instandhaltung und Revision der Elektrolyseure durch Beamte und Spezialmonteure, eventl. erforderliche Ersatzmaterialien werden für eine zu vereinbarende Pauschalsumme, in der Regel nicht 10% des Anschaffungswertes des Elektrolyseurs pro Jahr, von der Firma übernommen.

Die Besitzer sind dadurch der Frage der Installierung überhoben und können mit bestimmten Beträgen der Amortisation und Instandhaltung rechnen.

Der Bleich-Elektrolyseur „System Schuckert".

Mit dem Bau von Bleich-Elektrolyseuren beschäftigt sich die Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co., Nürnberg, seit ca. 11 Jahren. Die erste für die Praxis (Bleiche von Zellstoff) gebaute Elektrolyseuranlage kam vor 9 Jahren in Betrieb. Es war dies eine Vorläuferanlage für eine 3 Jahre später dem Betrieb übergebene Anlage zum Bleichen von 15 tons Natron-Zellulose täglich. Diese grosse Anlage arbeitet heute noch vollkommen zufriedenstellend; derselben folgten weitere kleinere und grössere Anlagen für Zellstoff-, Papier- und Textil-Industrie.

Der Elektrolyseur System Schuckert enthält am positiven Pol Elektroden aus

Digitized by Google

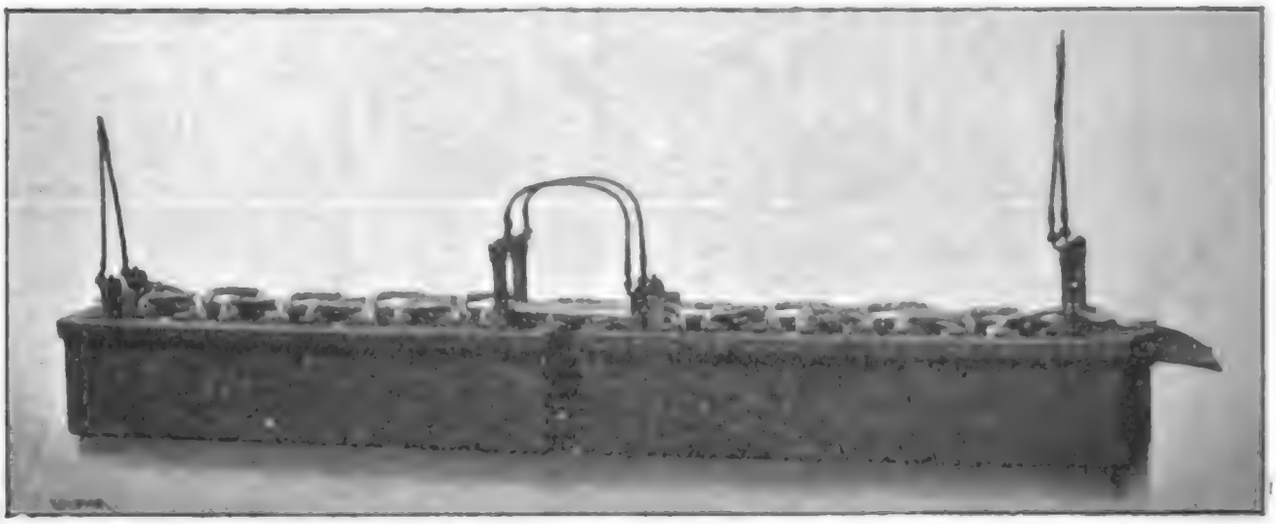


Fig. 260. Schuckert-Elektrolyseur. 1906.

Platin-Iridium, am negativen solche aus Kohle. Ursprünglich wurde der Elektrolyseur als Einzelzelle für 6—7 Volt Spannung gebaut. Diese Zellen wurden unter Zwischenschaltung von Kühlgefässen in entsprechender Zahl hintereinander geschaltet, für eine Spannung von 110 Volt also 16—17 solche Zellen. Seit einigen Jahren sind die einzelnen Elektrolyseurzellen in einer oder in 2 Wannen zusammengebaut, wobei die Spannung der Einzelzelle 5—6 Volt beträgt. Der Elektrolyseur lässt sich sonach allen gebräuchlichen Spannungen (65, 110, 220 Volt etc.) anpassen. Die Elektrolyseurwannen bestehen aus glasiertem Steinzeug; sie sind durch nicht leitende Scheidewände in eine entsprechende Anzahl Kammern geteilt, die zur Aufnahme der einzelnen Elektrolyseurelemente, sowie der Kühlvorrichtung dienen. Der Stromübergang zwischen den in einer Wanne untergebrachten hintereinander geschalteten Elektrolyseurelementen erfolgt, wie aus der Figur 260 ersichtlich, innerhalb der Flüssigkeit. Eine Verbindung durch Kabel ist nur zwischen 2 Wannen nötig.

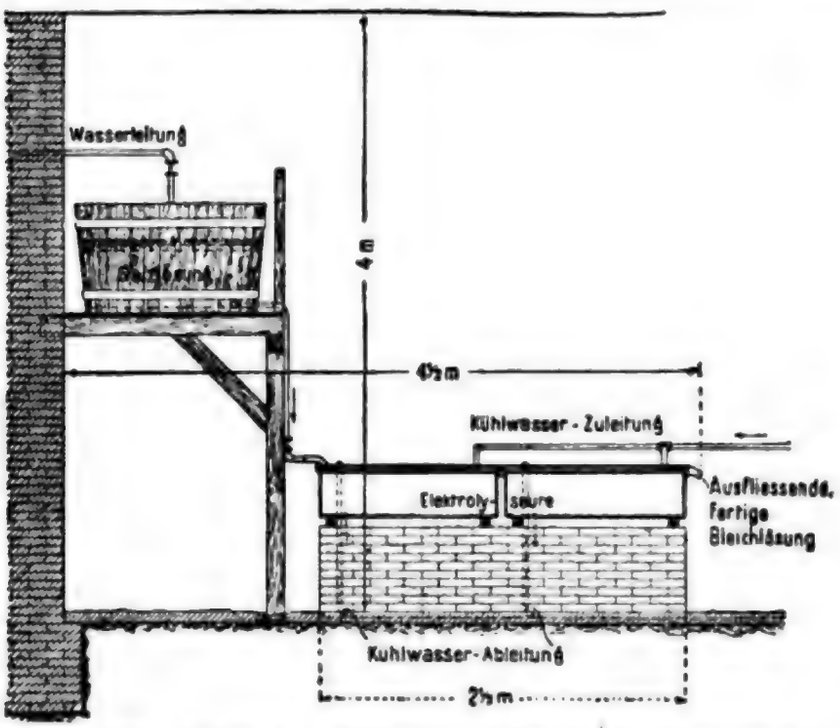


Fig. 261. Schuckert. Elektrolyseur etc. 1906. Längsansicht.

Fig. 261 gibt ein Bild der Einrichtung zur Elektrolytlösungs-Herstellung, wie sie von der Firma jetzt (1906) ausgeführt wird. In dem oberen Bottich wird das Salz gelöst.

Die Salzlösung, aus welcher die Bleichlösung hergestellt wird, passiert den Elektrolyseur nur ein einziges Mal ohne Zuhilfenahme einer Pumpe oder des Wasserstoffauftriebes und gelangt dadurch auf eine praktisch vollkommen ausreichende Konzentration an bleichendem Chlor. In der Regel beträgt letztere 20 g/l (≈ 4,5°—5° Bé), auch

Digitized by Google

höhere Chlorkonzentrationen von 20 bis zu 45 g/l akt. Chlor, wie sie hie und da für die Zellulose-Bleiche verlangt werden, lassen sich mit dem Schuckert-Elektrolyseur in sehr ökonomischer Weise herstellen.

Die genannten hohen Chlorkonzentrationen von 20 - 45 g/l werden im Schuckert-Elektrolyseur durch Anwendung eines besonderen patentierten Verfahrens* erzielt, wonach auf den negativen Elektroden (Kohle) ein Niederschlag erzeugt wird, welcher die Reduktion des Hypochlorits verhindert oder wesentlich vermindert.

Ein guter Kontakt zwischen den nicht verlötbaren leitenden Körpern ist der Firma gleichfalls patentiert.**

Bei der genannten Elektroden - Anordnung findet, wie vorauszusehen ist und auch langjährige Erfahrung gezeigt hat, weder am negativen noch am positiven Pol ein praktisch nennenswerter Angriff der Elektroden statt.

Bezüglich der Platin-Elektroden wurde dies durch Nachwägung nach mehrjährigem Dauerbetrieb (24 Stunden pro Tag) erwiesen. Die Kohlen-Elektroden, welche auch nur als negativer Pol dienen, sind nach Jahren ebenfalls noch so brauchbar wie zu Beginn.

Nach Fig. 261 steht oben ein Holzbottich, in welchem die Auflösung durch ¼ % Petroleumzusatz denaturierten Salzes in Wasser mit einem Rührscheite vor sich geht. (In grösseren Anlagen wird dieser Bottich durch ein Ueberlaufgefäss ersetzt.) Das Salz wird abends gelöst, damit die durch Absetzen geklärte Lösung morgens zur Verfügung steht. Das Salz kann auch auf einem Filter gelöst und im Bottich klar gesammelt werden. Salzsole oder Pfannenstein kann man ebenfalls verwenden. Die Löse- und Vorratsgefässe können auch mit einem Rührwerk versehen und in Beton gebaut werden.

Ueber dem Boden des Salzlaugebassins befindet sich ein Ablaufhahn mit anschliessendem Rohr- oder Schlauchstück, um die Lauge bei gewöhnlicher Temperatur nach dem Elektrolyseur leiten zu können.

Der aus zwei Wannen bestehende Elektrolyseur, Fig. 260, arbeitet mit 110 Volt, er ist in der Regel auf einem einfachen Holz- oder gemauerten Podest montiert. Die gewöhnlich 10%ige Salzlösung passiert die zwei durch eine Bleirinne miteinander verbundenen Wannen im Zickzackweg, wobei die Temperatur 35° C nicht überschreiten soll, und fliesst aus der letzten Wanne als vollkommen klare Bleichlösung kontinuierlich mit einem Gehalt von 20 g/l aktivem Chlor in ein unter oder neben dem Elektrolyseur stehendes Sammelgefäss aus Zement, von wo sie an den Verwendungsort geleitet werden kann. Die so gewonnene Bleichlösung kann durch einen Zusatz für einige Tage haltbar gemacht werden.

In den Elektrolyseurwannen sind Kühlschlangen eingebaut, so dass die erwähnte Höchsttemperatur ohne Schwierigkeit erhalten werden kann. Das erwärmte Kühlwasser bleibt ganz rein und kann zu anderen Zwecken in der Fabrikation Verwendung finden.

Höhere Temperaturen sind der Ausbeute schädlich, ohne jedoch dem Elektrolyseur selbst zu schaden. Die Konstruktion des Elektrolyseurs ist sehr einfach und die Ausnützung des Platins sehr gut, so dass die Kosten des Elektrolyseurs trotz des

* D. R. P., Kl. 12 i, No. 141 372. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Chlorsauerstoffverbindungen, insbesondere Hypochloritlösungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrolyse der entsprechenden Chloridlösungen bei gleichzeitiger Gegenwart von Verbindungen der Erdalkalimetalle und geringen Mengen Harzen oder Harzlösungen ausgeführt wird, zum Zweck, hochkonzentrierte Chlorsauerstofflösungen zu erzielen.

** D. R. P., Kl. 21 c, No. 159 662. Verfahren zur Herstellung eines guten Kontaktes zwischen streifen- oder plattenförmigen, nicht verlötbaren, metallisch leitenden Körpern, dadurch gekennzeichnet, dass die Körper in dem Hohlraume einer Rinne durch einen sämtliche stromführenden Teile von aussen umfassenden, beim Erstarren sich ausdehnenden Kitt festgeklemmt werden.

Digitized by Google

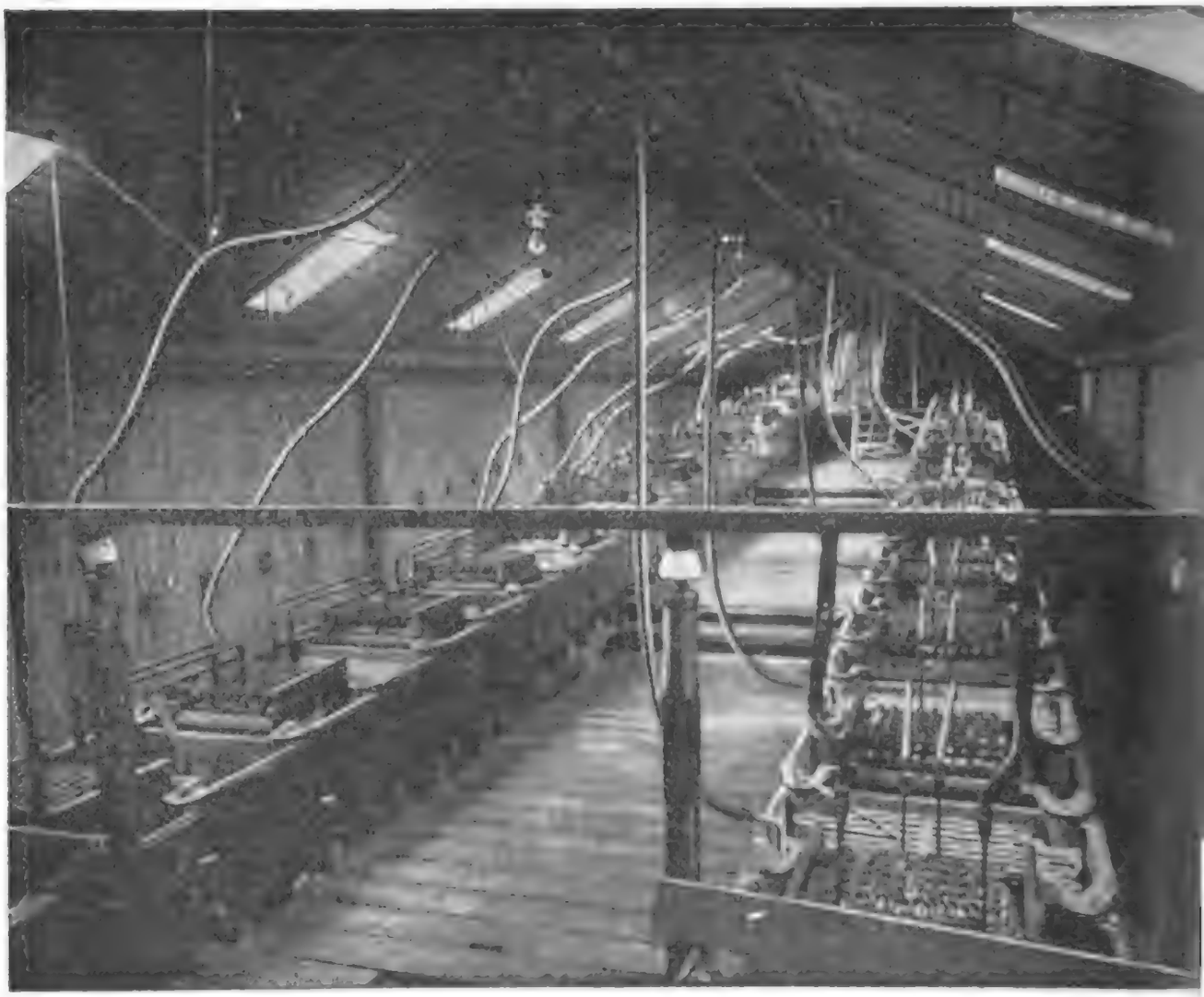


Fig. 262. Anlage für Herstellung von Elektrolytlösung „System Schuckert".

gegenwärtig hohen Platinpreises sehr mässig sind. So kostet zum Beispiel eine Anlage zur Erzeugung des Ersatzes von 500 kg Chlorkalk pro Tag noch nicht M 10 000.

Kraft- und Salzverbrauch eines Bleich-Elektrolyseurs stehen bekanntlich in veränderlicher Wechselbeziehung zu einander derart, dass höherer Salzverbrauch geringeren Aufwand an Kraft erfordert, während umgekehrt geringerer Salzverbrauch bei höherer Kraftausgabe sich ermöglichen lässt. Für den Schuckertschen-Platin-Kohle-Elektrolyseur bewegen sich die diesbezüglichen Zahlen in der Regel zwischen 5—6,6 Kilowattstunden bezw. 7,5—5,5 kg Salz.

Fig. 262 stellt eine Anlage zur kontinuierlichen Herstellung von Elektrolyt-Bleichlauge für eine Natronholzzellstoffabrik mit einer Tagesproduktion von 15 t Zellulose dar.

Es sind 40 Elektrolyseure mit dazwischen geschalteten Kühlgefässen, welche in 2 Reihen staffelförmig aufgestellt sind. Die beiden Reihen sind sowohl auf Strom, als auch auf Laugendurchfluss parallel geschaltet. Die Zuleitung des Kühlwassers erfolgt durch Schläuche von oben. Die Kühler bestehen aus Tonwannen derselben Grösse wie die Elektrolyseurwannen mit eingesetzten Kühlgefässen aus Blei. Die Verbindung der Elektrolyseure hintereinander erfolgt durch Kupferschienen, welche die dazwischen geschalteten Kühler überbrücken. Die Anlage ist seit 6 Jahren im Dauerbetrieb.

Diese Tatsache spricht deutlich für die

Digitized by Google

Bewährung der Bleiche von Natronholzzellstoff mit Lösungen, welche in den Schuckertschen Elektrolyseuren hergestellt werden.

Die Apparate „System Schuckert" arbeiten übrigens nach Angabe der Firma Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co., Nürnberg, in Natron- und Sulfit-Zellulose-Fabriken mit rund 760 PS, in der Textil-Industrie mit 390 PS.

Verfasser erhielt auf Anfrage folgende Angaben über die täglichen Betriebskosten einer elektrolytischen Anlage System „Schuckert" zur Herstellung des Ersatzes für täglich 1000 kg Chlorkalk = 300 kg Elektrolytchlor:

Kraft: 126 mech. PS für 24 Stunden = 3024 PS-Stunden à 2,1 Pfg. =	M 63.50
Salz: 1820 kg per 100 kg M 1.10 =	M 20.02
14% f. Amortisation, Verzinsung und Reparaturen für die Elektrolyseur-Anlage und	
Uebertrag:	M 83.52
10% für Amortisation und Verzinsung der Dynamo-Anlage per Tag =	M 12.43
	M 95.95

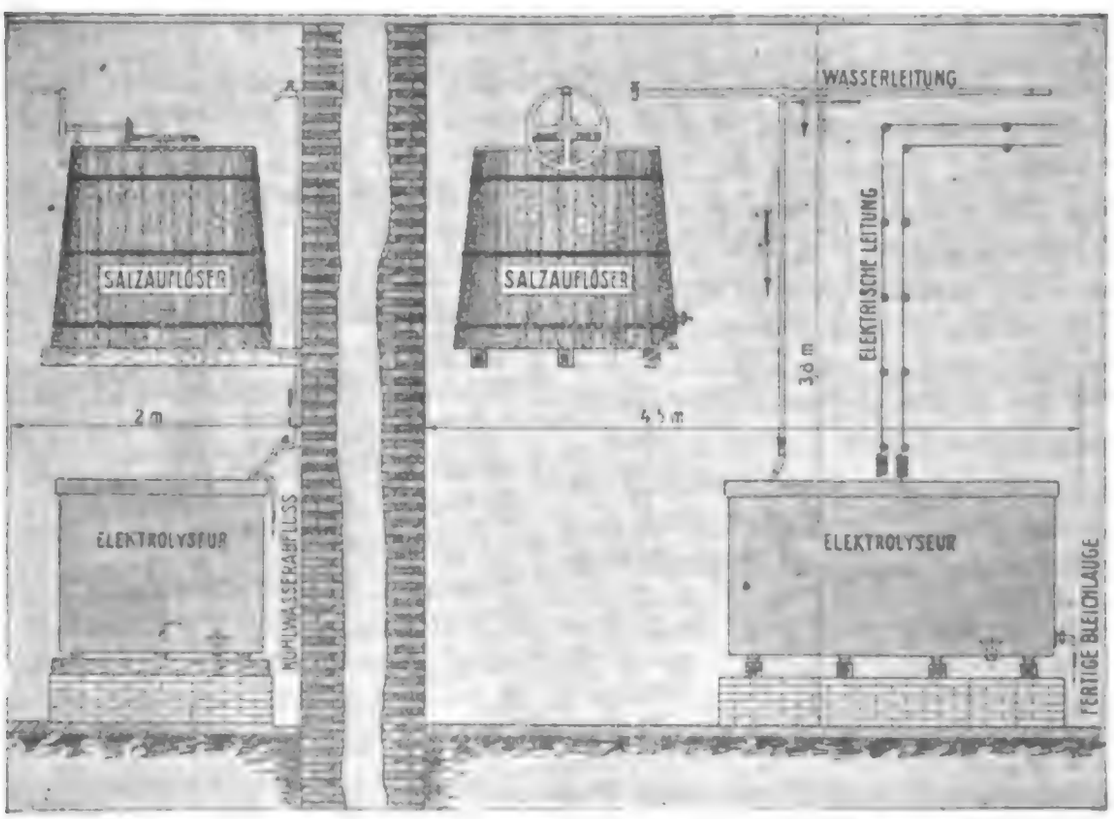
gegenüber

1000 kg Chlorkalk à M 11.50 per 100 kg	M 115.—

Die Firma garantiert für Kraftverbrauch, Salzverbrauch und Haltbarkeit der Elektroden, sie nimmt ihre Apparate innerhalb eines Jahres kostenlos zurück, wenn die Garantien nicht eingehalten werden.

Die **Elektrizitäts-Gesellschaft Haas & Stahl** in **Aue** (Sachsen) befasst sich seit etwa 10 Jahren mit dem Bau von Elektrolyseuren nach den Patenten Haas und Dr. Oettel. Sie hat die elektrische Bleiche in zahlreichen Betrieben der Textilindustrie eingeführt und besitzt viele Zeugnisse über zufriedenstellende Leistungen der von ihr gebauten Bleicheinrichtungen.

Taf. 263 zeigt die Einrichtung des hoch-



Taf. 263. Haas & Stahl, Aue. Elektrolyseur-Anlage.

Digitized by Google

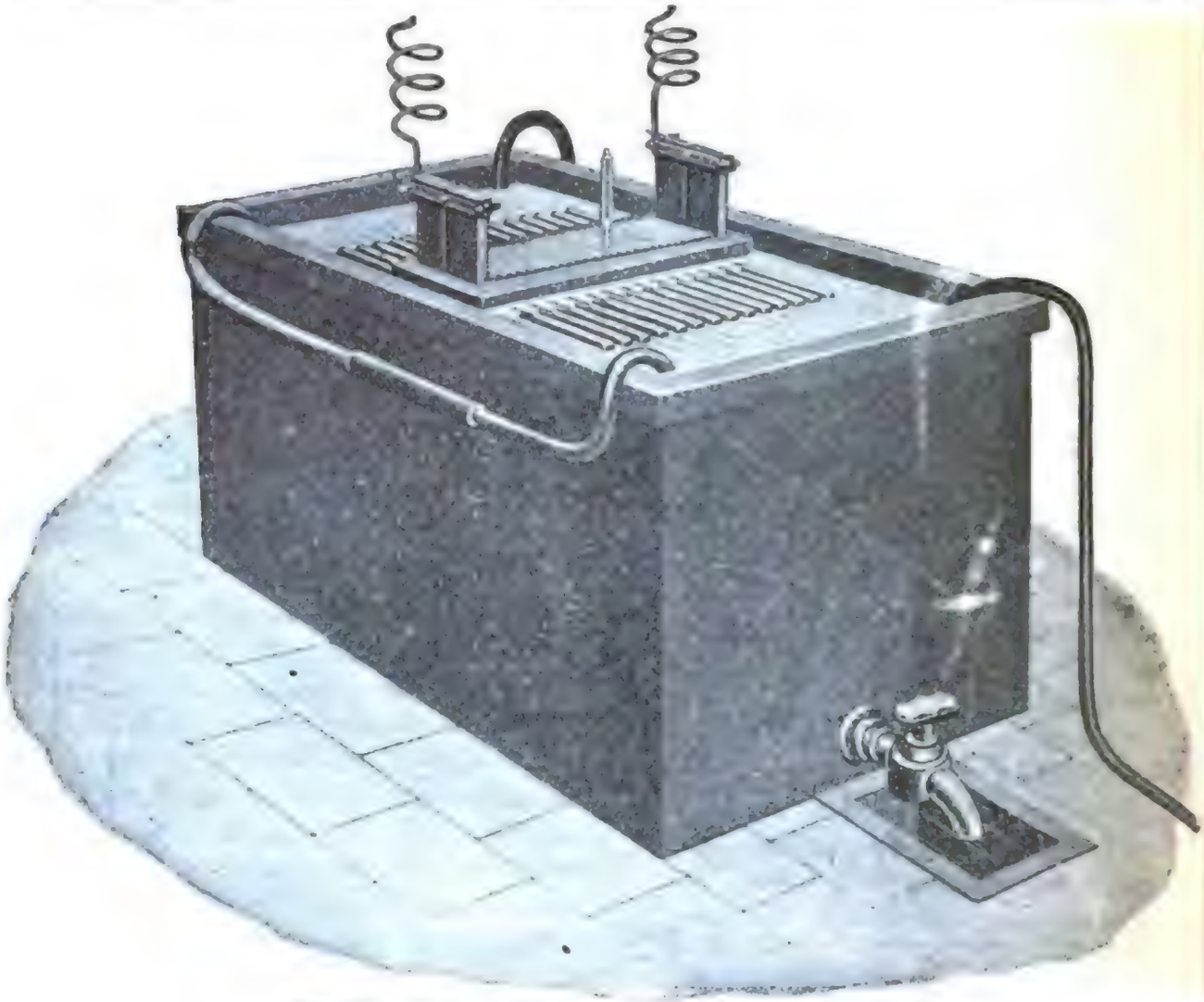


Fig 264. Bleichelektrolyseur, Patent Haas & Dr. Oettel.

stehenden Salzauflösers und des tiefer angeordneten Elektrolyseurs in Auf- und Seitenansicht.

Fig. 264 gibt die perspektivische Ansicht eines Elektrolyseurs, Taf. 265 Längsschnitt und Querschnitt durch einen solchen Apparat, wie er gegenwärtig für einen Tagesersatz von 100 kg Chlorkalk oder 27–28 kg Elektrolyt-Chlor Tagesleistung gebaut wird.

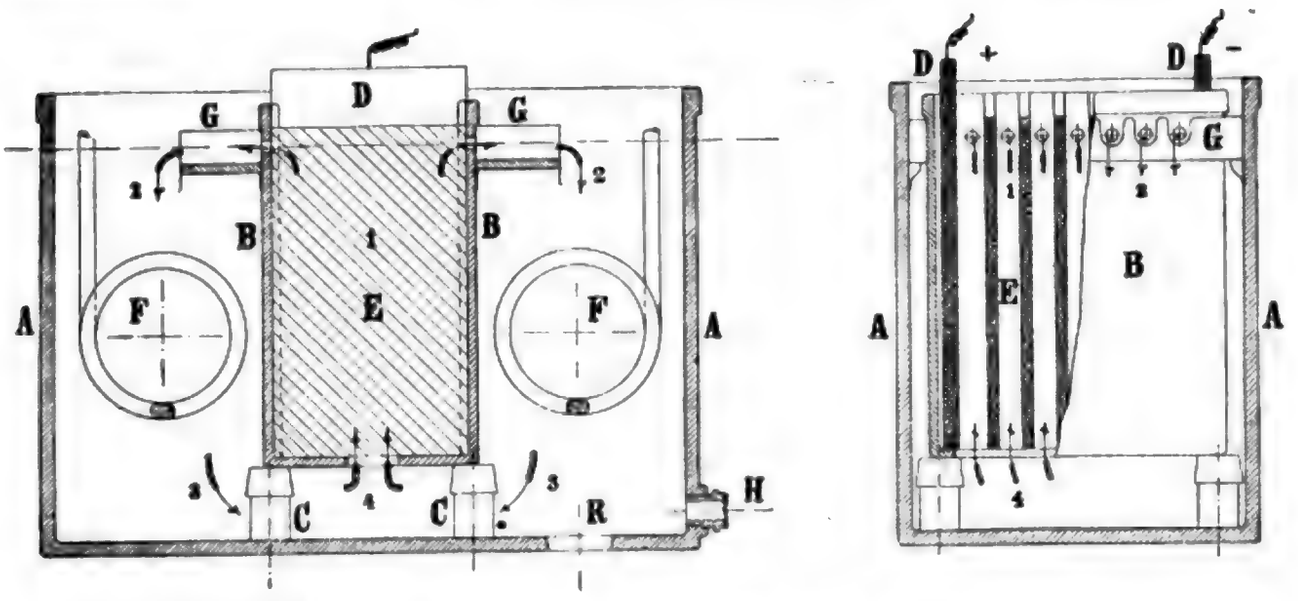
Man ist in der Lage, etwa 2,3 cbm Bleichlösung mit 12 g/l Chlor* (etwa einer Chlorkalklösung von 3½-4° Bé gleich wirksam) in 24 Stunden darin herzustellen. Der Preis eines solchen Elektrolyseurs beträgt 1500 M.

Der Betrieb eines solchen Apparates gestaltet sich sehr einfach. Die Wanne oder das äussere Tongefäss A mit den Zellen E des eingebauten Elektrolyseurs B wird normal mit einer 14/15 prozentigen (14 - 15° Bé) Steinsalzlösung bis an den punktierten Strich gefüllt und dann der elektrische Strom (etwa 75 Ampere und 110 Volt) eingeschaltet.

Es beginnt infolge der Wasserstoff-Entwickelung eine vollständig selbsttätige Zirkulation (Pfeile 1, 2, 3 und 4) in der Flüssigkeit: sie fliesst kontinuierlich durch die von den Elektrodenplatten gebildeten Zellen, indem sie von unten in den Elektrodenraum ein- und oben aus Löchern in die Wanne austritt; darauf streicht sie an den Windungen einer Kühlschlange F

* Eine 12 g/l wirksames Chlor enthaltende Chlorkalklösung wiegt gewöhnlich nur 3° Bé, die elektrolytisch gewonnene Lösung, 12 g/l wirksames Chlor enthaltend, soll aber so wirksam sein, dass sie eine 3½-4° Bé (14,5—16¾ g/l wirksames Chlor enthaltende) Chlorkalklösung ersetzt. Hierüber bestehen gegenwärtig noch Meinungsverschiedenheiten.

Digitized by Google



Taf. 265. Bleicheelektrolyseur, Patent Haas & Dr. Oettel.

vorbei und tritt gekühlt von neuem bei 4 in die Elektrodenzellen.

Durch diese Zirkulation erfolgt die Anreicherung der Flüssigkeit mit wirksamem Chlor in Form unterchloriger Säure, unterchlorigsaurem Natron etc. In 7 Stunden sind ca. 750 l Elektrolytlauge fertig, eine weitere Stunde reicht aus für Dekantieren, Ablassen der Lösung in ein Sammelbassin, zum Ausspritzen des Satzes und Frischfüllen mit neuer Kochsalzlösung. In 24 Stunden macht also der Elektrolyseur bequem 3 solcher Bleichlaugenmengen, d. h. 2250 l fertig.

Bei der Arbeit des Elektrolyseurs entsteht bisweilen an der Oberfläche grauer, schmieriger Schaum, der besonders aus den behördlich vorgeschriebenen Salzzusätzen (¼ pCt Petroleum) stammt; auch im Bodensatz finden sich Unreinigkeiten des Salzes und Kohlepartikelchen, die Lauge selbst ist aber eine vollständig klare, grünliche, gebrauchsfähige Bleichflüssigkeit, die durch den Hahn in das Sammelbassin klar und frei von Kohle abgelassen wird.

Das Sammelbassin kann als zweites Dekantiergefäss und als Ausgleichsvorrat für den Verbrauch angesehen werden. Es liefert eine absolut klare Lauge.

Diese Elektrolytlauge sollte aus diesem Sammelbassin möglichst bald und direkt ohne Zwischenschaltung von Pumpen oder dgl. in die Bleichholländer abgelassen werden.

Nach dem Einschalten des Stromes ist eine besondere Aufsicht oder Bedienung nicht erforderlich. Ab und zu einen Blick auf das Amperemeter, ferner eine rasche Kontrolle der Temperatur, die 38° C nicht übersteigen darf und durch einen Griff an das Kühlwasserventil geregelt werden kann, damit die Wassertemperatur möglichst auf 25–30° C konstant bleibt, genügt als Wartung. Mit richtiger Einhaltung dieser Kühltemperatur hat man die Arbeit des Apparates bereits zweckentsprechend gestaltet.

Das die Kühlschlange durchströmende, von der Lauge unberührt bleibende, etwas erwärmte Wasser kann ja der Fabrikation aufs beste zu gute gebracht werden, so dass dessen Beschaffung in der Kalkulation nicht berücksichtigt zu werden braucht.

Die Elektrizitätsgesellschaft Haas & Stahl hat zwecks eines Vortrages des Verfassers in Hirschberg (1906) umstehende Kalkulation aufgestellt (s. S. 550): — —

Die Elektrolyt-Bleiche wird mit der Chlorkalk-Bleiche bei 11,5 M pro 100 kg Chlorkalkpreis gleich teuer, wenn wir die Pferdestärkestunde statt mit 1,8 Pfg., wie für die eben durchgeführte Berechnung angenommen, mit 2,6 Pfg, einsetzen müssen.

Digitized by Google

Kalkulation für 100 kg Chlorkalkersatz = **27—28 kg** Elektrolytchlor
für Wasser- und Dampfkraft:

Wasserkraft (vorhanden angenommen).

Rund 300 kg Steinsalz Marke Haas & Stahl der Verein. Stassfurter Salzwerke, durchschnittl. in Sachsen à 1,10 (ab Grube M —.60) % kg . .	M 3.30
250 PS-Stunden à PS-Stunde 1,2 Pfg	„ 3.—
Elektroden- (halten im 24 Stunden-Betrieb ¾ Jahre) Ersatz . . .	„ —.60
	M 6.90
	~ 7 M

Dampfkraft
(Dampf und Maschinenanlagen reichlich vorhanden angenommen).

Salz	M 3.30
250 PS-Stunden à 7,2 kg Dampf à kg 0,25 Pfg (250 · 1,8 Pfg) .	„ 4.50
Elektroden-Ersatz	„ —.60
	M 8.40
	~ 8.50 M

Nimmt man wie vorhin 500 kg Chlorkalkverbrauch täglich ersetzt an oder 150 t Chlorkalk-Jahresersatz, so sind die Kosten für Elektrolytlösung pro Jahr einzusetzen:

	bei Wasser-	bei Dampf-Benutzung
	7 × 5 × 300 = M 10 500	8,5 × 5 × 300 = M 12 750
Elektrolyseur-Anlage mit Zubehör 10 000 M		
Zins 4 pCt.	„ 400	„ 400
Abschreibungen Elektrolyseure 10 pCt	„ 1 000	„ 1 000
dto. Dynamo und Motoren	„ 1 100	„ 1 350
	M 13 000	M 15 500

Dem stehen gegenüber pro Jahr

150 t Chlorkalk à 115 M	M 17 250
Auflösungs- und Betriebskosten	„ 750
Zins und Abschreibung für die Anlage	„ 500
	M 18 500

Man kann also bei Wasserbetrieb mit 5500, bei Dampfbetrieb mit 3000 M Jahresersparnis rechnen.

Immer bleiben dann noch die erzielten Qualitätsvorteile und Annehmlichkeiten des Betriebes in die Wagschale zu legen.

Aus vorgelegten Briefauszügen der Gust. Schaeuffelen'schen Papierfabrik in Heilbronn an die Firma Haas & Stahl in Aue 1905/06 erfährt Verfasser, dass die erstgenannte Firma mit einem vor Jahren bezogenen Haas- & Dr. Oettelschen Elektrolyseur wohl zufrieden ist, da der Betrieb einfach und reinlich, die Bleichkraft der Lauge zweckentsprechend und gut sei. Bei sachgemässer Kochung schone die elektrische Bleiche die Faser viel mehr als die Chlorkalkbleiche.

Die Firma **Dr. Paul Schoop, Elektrische Bleichanlagen, G. m. b. H., Nürnberg** endlich befasst sich nach vorliegenden Mitteilungen seit 7 Jahren mit dem Bau von Elektrolysern. Sie ist das einzige Geschäft Deutschlands, das sich ausschliesslich nur dieser Spezialität gewidmet hat.

Platin allein, bezw. eine Legierung von Platin mit Iridium ist wieder als Anode, d. h. für denjenigen Pol, an welchem das Chlor sich abscheidet, gewählt; Kohle in Form von Retortengraphit, elektrischem Graphit etc. bildet die Kathode (Wasserstoffelektrode) von genügender Haltbarkeit.

Nachdem das Platin bereits den Gold-

Digitized by Google

wert überstiegen hat, läuft die Konstruktion dieses Bleichelektrolysers darauf hinaus, mit dem kleinsten Gewicht von Platin die grösstmöglichste Chlorproduktion zu erreichen bei einem technisch annehmbaren Nutzeffekt, d. h. mit einem minimalen Salz- und Kraftverbrauch.

In diesem Gesichtspunkte bewegt sich auch der Anspruch des Dr. Schoop'schen Reichspatentes No. 121525 vom Jahre 1898, welcher folgendermassen lautet:

„Ein Apparat zur Elektrolyse von Flüssigkeiten, besonders zur Herstellung von Bleichflüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektroden in parallel und nahe beieinanderliegenden, schmalen, langgestreckten Rinnen aus widerstandsfähigem Material angeordnet sind, zum Zwecke den an einem Ende jeder Rinne kontinuierlich zufliessenden Elektrolyten in Form von Flüssigkeitsfäden der Elektrolyse zu unterwerfen".

Die Firma schreibt am 15. Oktober 1906 wörtlich:

„Verschiedenen praktisch unerlässlichen Anforderungen, welche ein brauchbarer Elektrolyser erfüllen muss, ist durch unablässige Arbeit und Weiterentwicklung des als richtig erkannten Prinzips gerecht geworden. Dahin gehört in erster Linie die Möglichkeit, den Elektrolyser jederzeit, auch während des Betriebes, mit wenig Mühe reinigen zu können. Der Gipsgehalt des Steinsalzes, welch letzteres fast überall als billigstes Rohmaterial verwendet werden muss, lässt sich nicht vollständig beseitigen, so dass die zur Elektrolyse gelangende Salzlösung immerhin einen, wenn auch geringen Kalkgehalt zeigt. Im Laufe der elektrolytischen Zersetzung dieser Salzlösung wird der Kalk aus derselben ausgeschieden, zum Teil als Schlamm, zum Teil in Form von Krusten, welche sich nach Art des Kesselsteins an den Wandungen des Elektrolysers ablagern.

Unser Bastardelektrolyser ist in jedem einzelnen Teile frei zugänglich, daher ausserordentlich übersichtlich und leicht kontrollierbar. Der Nutzeffekt desselben reiht sich demjenigen der besten reinen Platinapparate an und die Dauerhaftigkeit übertrifft letztere.

Platin ist als Anode ungemein widerstandsfähig, weniger aber als Kathode, während Graphitkohle als Kathode unbegrenzte Haltbarkeit zu besitzen scheint. Die G. m. b H. Dr. Paul Schoop übernimmt die Instandhaltung ihrer Anlagen auf beliebige Zeitdauer gegen eine jährliche Quote von zehn Prozent des Verkaufswertes des Elektrolysers. Ein Apparat mit acht Batterien wird mit 250 Ampere bei 100 Volt betrieben und erzeugt aus 10%iger Salzlösung stündlich 5 kg Bleichchlor. Die zehnprozentige Salzlösung wird praktisch auf einen Bleichchlorgehalt von 15‰ (15 g/l) gebracht. Bei Anwendung 15proz. Salzlösung leistet derselbe Elektrolyser mit 300 Ampere und 100 Volt 5,7 kg Bleichchlor stündlich, und die fertige Bleichflüssigkeit hat 20—22‰ Bleichchlorgehalt.

Die Kosten einer solchen Anlage setzen sich zusammen aus:

8 Bastardbatterien für 100 Volt 300 Amp.	M	9000.—
Steinzeugpumpe für 200 Minutenliter	„	375.—
Schalttafel m. Instrumenten	„	200.—
Steinzeuggefässe, Hähne, Leitungen etc . . etwa	„	225.—
Bleirohre	„	100.—
Fundament, Salzauflöser etc. . . . . etwa	„	100.—
zusammen etwa	M	10000.—

Bei Anlagen dieser Grösse empfiehlt es sich, eine besondere Dynamo für den Elektrolyser aufzustellen oder den elektrischen Strom nur dann dem Beleuchtungsnetze zu entnehmen, wenn die Beleuchtung abgestellt ist. Die Temperatur der Salzlösung ist nämlich von erheblichem Einfluss auf den Widerstand letzterer, so dass zum Beispiel im Sommer bei 20° C Elektrolyttemperatur die Spannung von 100 Volt reichlich genügt, 300 Amp. in den Apparat zu treiben, während im Winter bei entsprechender Kälte und einer Elektrolyttemperatur von 5° C anfangs 110—120 Volt erforderlich sind, um die normale Stromstärke zu erreichen.

Digitized by Google

Bei Verwendung von zementierten Mauerwerkfundamenten ist Erdschluss niemals zu vermeiden, welcher sich beim Anschluss des Elektrolysers an das Beleuchtungsnetz störend bemerkbar machen müsste.

Das Verfahren bei der Bereitung der elektrischen Bleichflüssigkeit erfordert kaum mehr Arbeit als die Herstellung von Chlorkalkwasser. Das nötige Quantum Steinsalz (800 kg für 23½-stündigen Betrieb) löst sich in dem Salzauflöser selbsttätig auf. Der klaren Salzflüssigkeit werden je nach Art des zur Verwendung kommenden Salzes, sowie des Betriebswassers Zusätze gemacht, worauf der Elektrolyt in das Fundament des Elektrolysers, das als Bassin ausgebildet ist, abgelassen werden kann. Eine Pumpe saugt nun den Elektrolyten an und wirft denselben in den auf dem Elektrolyserfundament stehenden Steinzeugkasten, aus welchem vier Steinzeugregulierhähne die Flüssigkeit dem eigentlichen Elektrolyser zuführen. Dieser besteht in oben angeführtem Falle aus 8 Batterien, welche symmetrisch zu beiden Seiten des Steinzeugkastens auf 2 Treppen von je 4 Stufen aufgestellt sind, und zwar so, dass die Salzlösung nacheinander alle 8 Batterien durchläuft und schliesslich in das Fundamentbassin zurückfällt. Während so die Salzlösung in ziemlich raschem Strom und in 20 gleichförmige Strahlen verteilt durchläuft, empfängt sie den elektrischen Strom und wird dabei zersetzt. Bei normalem Gang des Elektrolysers beträgt die jedesmalige Zunahme der Flüssigkeit an Bleichchlor ca. 1‰, so dass das gesamte Lösungsquantum ca 20—25 mal über die Batterien gepumpt werden muss, bis der gewünschte Grad (20—22‰) Chlorgehalt erreicht wird. Die Temperaturzunahme hängt sehr von der Aussentemperatur ab und ist im Winter so unbedeutend, dass eine besondere Kühlung des Elektrolyten nicht nötig ist, während man im Sommer durch eine im Elektrolyserfundament liegende Bleischlange kaltes Wasser fliessen lässt, um die Temperatur des Elektrolyten auf 25°C zu halten.

Die fertig elektrolysierte Lauge wird mit derselben Pumpe, die die Zirkulation besorgte, in einen Vorratsbehälter befördert, dann eine frische Ladung Salzwasser dem entleerten Elektrolyser-Fundament zugeführt und jetzt mit einer neuen Operation begonnen.

Anstatt den täglichen Bedarf an Bleichlauge in einer einzigen langandauernden Operation herzustellen, kann ebensogut dieses Quantum in mehrere Teile gespalten, also zum Beispiel ¼ davon in 6 Stunden fertig elektrolysiert werden, dann das zweite Viertel u. s. f.

Der Bleichchlorgehalt des Elektrolyten muss bei Verwendung 10%iger Salzlösung theoretisch 63‰ betragen, doch kann dieser Zersetzungsgrad nicht annähernd erreicht werden. Das Haupthindernis hierbei besteht darin, dass der gebildete Bleichkörper (als welcher vorläufig bis zur besseren Kenntnis des Vorganges das Natriumhypochlorit anzusehen ist) selbst elektrolytisch leitet, d. h. durch den elektrischen Strom wieder zersetzt wird; dies um so mehr, je höher der Prozentsatz des Bleichkörpers im Verhältnis zu dem noch unzersetzten Steinsalz ansteigt. Dazu kommt als weiteres ebenfalls ungünstiges Moment die Fähigkeit der gebildeten Bleichsubstanz, in Berührung mit der Kathode sich zu reduzieren, d. h. den aufgenommenen Sauerstoff wieder abzugeben. Diese zwei Faktoren bewirken, dass die Bildung von Bleichsubstanz schon aufhört, bevor kaum die Hälfte der theoretischen Chlorkonzentration erreicht ist. Wenn auch, speziell bei Verwendung starker Salzlösungen, 20%ige Bleichlaugen mit bis 50‰ Chlorgehalt erzeugt werden können, kommen solche hohe Konzentrationen praktisch doch kaum in Betracht, da der Kraftverbrauch zu gross wird und auch die Anlagekosten des Elektrolysers steigen.

Die richtige Wahl der Stärke der Salzlösung, sowie des Chlorgehaltes der

daraus erzeugten Bleichflüssigkeit ist eigentlich für jeden Fall verschieden und fast allein von den Preisen des Salzes und der Kraft abhängig."[1]

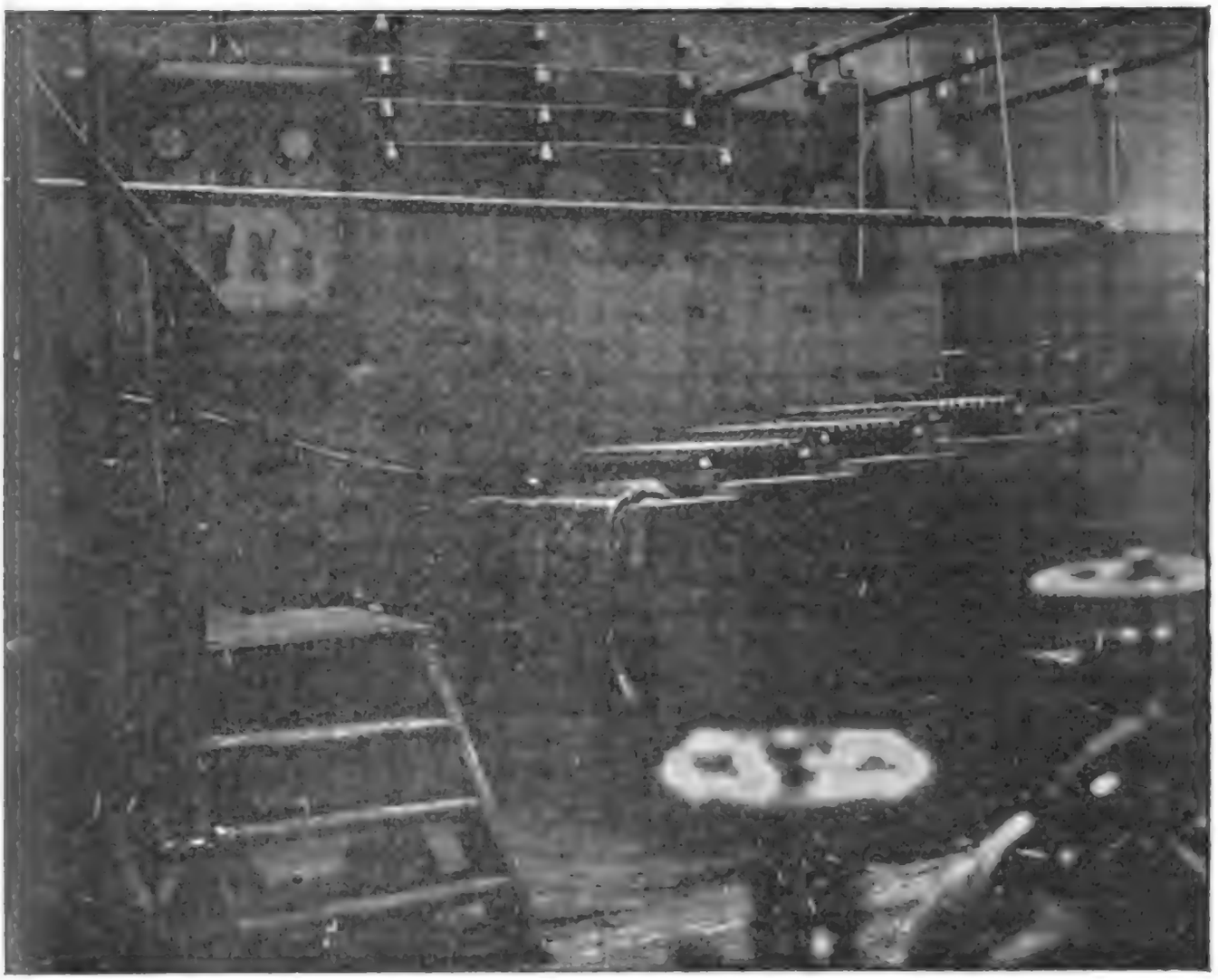


Fig. 266. Dr. Schoop, Bleichelektrolyser 1906.

Will sich der Zellstofffabrikant ein vollständiges Bild darüber verschaffen, was ausser den Elektrolyseuren nötig ist, um die elektrische Bleiche durchzuführen, so muss er sich einen Anschlag für die notwendige Gleichstrom-Dynamoanlage mit Schalttafel, Regulator, Leitungen, Spannungs- und Strommesser, Ausschalter etc. von einer der Elektrizitätsfirmen beschaffen.

Soweit die Informationen des Verfassers reichen, werden die soeben aufgeführten Maschinen und Einrichtungen für eine elektrische Bleicheinrichtung zum Ersatz von täglich 1000 kg Chlorkalk oder Erzeugung von täglich 300 kg Elektrolytchlor mit etwa 6000 M. excl. Elektrolyser zu erstellen sein.

Die Verzinsung und (10 Proz.) Amortisation auch dieser Anlage sind bei den vorstehenden Chlorlauge-Kostenberechnungen der Firmen Siemens & Halske und Schuckert & Co. bereits berücksichtigt.

Diese Kosten reduzieren sich natürlich, oder fallen fast ganz fort, wenn eine vorhandene genügend grosse elektrische Beleuchtungs-Anlage mit Gleichstrom bei Tage zur Erzeugung der Elektrolytlauge benutzt werden kann, oder wenn bei elektrischem Zentral-Betriebe genügend starke Gleichstromdynamos schon vorhanden sind, die über den Kraftverbrauch hinaus den Strom für Herstellung der Elektrolytlauge noch hergeben können.

An Veröffentlichungen der Herren Haas und Dr. Oettel im Wochenblatt, Jg. 1906, Nr. 24 und 27, sowie an einen in Hirsch-

Digitized by Google

berg gehaltenen, in Nr. 29 desselben Blattes abgedruckten Vortrag des Verfassers schloss sich eine Diskussion zwischen den Firmen Haas & Stahl, bezw. Dr. Oettel und Alb. Ahlin in Eds Bruk (Schweden) in den weiteren Nummern des Wochenblattes an.

Aus derselben geht hervor, dass die Beantwortung der Frage, ob die ein- oder zweipolige Schaltung der Elektrolyseure vorteilhafter sei, sich scheinbar nach der Grösse der Anlage richtet.

Nach Dr. Oettel ist bei kleineren Anlagen bis zu etwa 110 Volt und 200 Amp. das doppelpolige System überlegen, bei wesentlich grösseren aber gewährt die einpolige Schaltung grössere Vorteile. Alb. Ahlin tritt für einpolige Schaltung ein.

Zweifellos hat die zweipolige Schaltung den Vorzug grosser Einfachheit, da ausser der Stromzu- und Abführung bei ihr keine Stromkontakte notwendig sind, während bei der einpoligen Schaltung, sofern die Elektroden aus verschiedenen Materialien bestehen, für jede Elektrode ein Kontakt nötig wird.

Die Erfahrung muss lehren, welche Schaltung und welches Elektrolyseur-System den Sieg davonträgt.

Nachtrag zu Elektrolyseur „System Schuckert" Seite 543–547:

Am 31. Okt. 1906 schreibt die Elektrizitäts-A.-G. vormals Schuckert & Co., Nürnberg, an den Verfasser, dass die Billingsfors Aktiebolag an die schwedische Vertretung des Hauses Schuckert in Stockholm Luth & Roséns Elektriska Aktiebolag über ihre elektrische Anlage „System Schuckert" folgendes Zeugnis ausgestellt habe:

> Auf Verlangen bezeugen wir hiermit, dass wir immer noch sehr zufrieden sind mit der elektrolytischen Bleichmethode, welche durch die Firma Schuckert & Co in Nürnberg bei uns installiert worden ist.
>
> Die Anlage, welche jetzt während 6 Jahre im Betrieb gewesen ist, hat ohne Betriebsstörungen und mit unwesentlichen Unterhaltungs-Kosten funktioniert. Die Fabrikation besteht aus mindestens 15000 Kilo ganz gebleichter Sulfat-Cellulose pro Tag.
>
> Billingsfors, den 22 Okt. 1906.
>
> Billingsfors Aktiebolag
> gez. August Laoftmann.

Die Kymmene Aktiebolag arbeitet in ihrer Fabrik Kuusankoski (Finnland) ebenfalls mit einer Schuckertschen Bleichanlage und gibt ihrer Zufriedenheit mit derselben in einem Schreiben an die schwedische Vertretung der Firma Schuckert wie folgt Ausdruck:

> . . . teilen wir Ihnen mit, dass die von Ihnen gelieferten „Schuckertschen elektrolytischen Bleichapparate" bezüglich Haltbarkeit und Funktionieren vollkommen den gegebenen Garantien entsprechen. . . . . etc. etc.
>
> Kymmene bruk, den 24 Okt. 1906.
>
> ppa. Kymmene Aktiebolag
> gez. Emil Gustafson.

Aus den vorstehenden Darlegungen und Zeugnissen ist also ersichtlich, dass das Bleichen der Papierstoffe mit Elektrolytlaugen gegenwärtig nicht nur verschiedentlich zufriedenstellend ausgeübt wird, sondern dass die sachverständigen Ingenieure und Chemiker der Elektrizitätsfirmen der festen Ueberzeugung sind, die elektrische Bleiche biete den Benutzern an vielen Stellen Deutschlands neben Qualitätsvorteilen auch pekuniären Gewinn gegenüber dem Bleichen der Stoffe mit Chlorkalklösungen.

Es steht also zu erwarten, dass die elektrische Bleiche auch in den Zellstoff-Fabriken Deutschlands ebenso an Ausdehnung gewinnen wird, wie dies bereits seit Jahren schon in Skandinavien und Amerika der Fall ist.

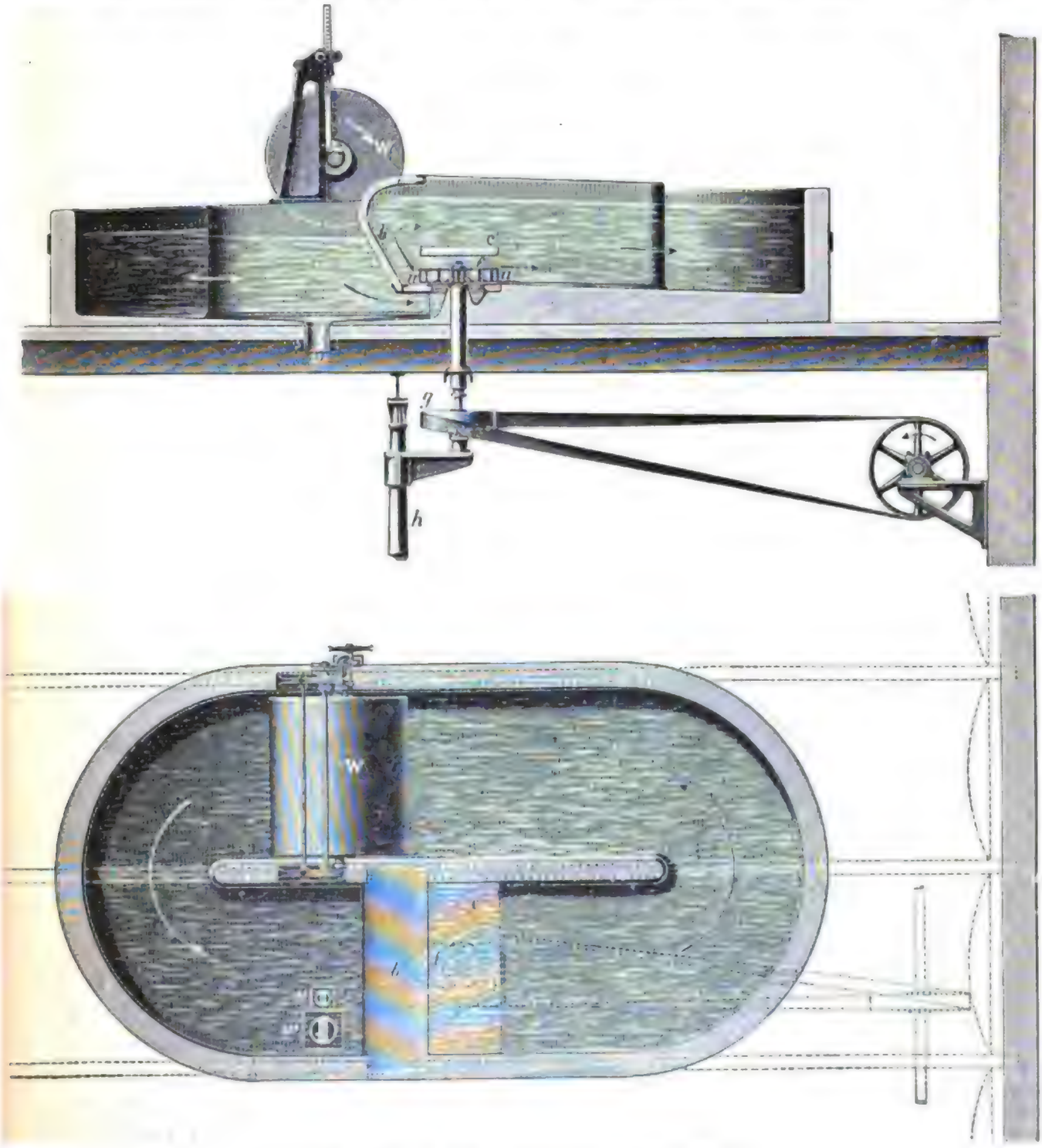
Die Bleichholländer.

Man kann in jedem beliebigen Holländer bleichen, und es geschieht dies auch heute noch in manchen Papierfabriken, sowohl in Halb- als Ganzzeugholländern. Dass indessen eiserne Tröge, eiserne Grundwerks- und Walzenkörper mit Stahlmessern nicht zur Güte und Haltbarkeit der Stoffbleiche beitragen, ist einleuchtend, da eine Bildung von Eisensalzen dabei unvermeidlich ist.

Digitized by Google

Uebrigens ist die Widerstandsfähigkeit des Eisens, besonders des Gusseisens, gegen Chlorkalkflüssigkeiten viel grösser, als vielfach angenommen wird; auch ist die Verunreinigung der Lösungen durch Eisen dadurch vermindert, dass sich eiserne Lösungsapparate und Aufbewahrungsgefässe mit einer Kalkkruste überziehen, die eine direkte Einwirkung der Lösung auf das Eisen fast aufhebt; immerhin ist der gänzliche Ausschluss von Eisen empfehlenswert. Arbeitende Flächen in Bleichholländern aus Eisen und Stahl sollten unbedingt vermieden werden.

In der Zellstofffabrikation, wo es sich um Bleichen sehr grosser Mengen Stoff handelt, werden denn neuerdings auch nur besondere Bleichholländer unter Vermeidung des Eisens und Stahles für alle inneren Teile ausgeführt. Man baut Böden und



Taf. 267. E. Nackes Wasch- und Bleichholländer.

Digitized by Google

Wände in Zement, die meist mit chlorbeständigen Kacheln verkleidet werden, für die Stoffbewegungsteile und die Waschtrommeln wendet man Kupfer, Phosphorbronze, Rotguss, Messing und Holz als solche Baumaterialien an, die der Einwirkung der Bleichlösungen lange widerstehen.

Die Bleichholländer erfüllen ihren Zweck, wenn sie ein gutes, schnelles Nachwaschen der Stoffe durch Zulauf von reinem Fabrikationswasser und Abheben von verschmutztem Wasser gestatten, wenn sie während längerer Einwirkung der Bleichlösungen eine genügende Mischung durch stetige Wendung und eine Inbewegungerhaltung des Stoffes im Troge bewirken.

Für den ersten Zweck dienen Waschtrommeln, für den zweiten Flügelräder, Schöpfräder, Schraubenpumpen etc.

Nachfolgend sind einige neuere bewährte, vielfach eingeführte Bleichholländer nach Prospekten der Hersteller beschrieben.

Wasch- und Bleich-Holländer von E. Nacke, Coswig in Sachsen; derselbe ist S. 555, Taf. 267 oben im Längsschnitt, unten im Grundriss dargestellt.

Das Flügelrad f von Phosphorbronze dreht sich über einer Bronzeplatte a. Der im Holländer nach dem Flügelrad zu sich bewegende Stoff wird von der schrägen Platte b nach unten abgelenkt, dann, wie der Pfeil zeigt, vom Flügelrad angesaugt und tritt nach Durchgang durch das Rad am Umfange desselben in fächerförmig ausgebreiteten Strömen aus.

Der nach vorn zu aus dem Flügelrad tretende Stoff erzeugt hierbei einen starken Unterstrom dicht am Boden des Holländers, durch welchen jedes Ansetzen von Stoff am Boden und in den Ecken verhindert wird. Der nach der Platte b zu austretende Stoff wird von dieser und der Platte c, wie die Pfeile zeigen, ebenfalls nach vorn abgelenkt und bildet vereint mit dem Unterstrom den starken Zug dieses Holländers. Der Antrieb des Flügelrades kann von unten oder von oben geschehen, am einfachsten mittels eines halbgeschränkten Riemens, wie die Zeichnung angibt.

Die Waschtrommel w ist eine Saugwaschtrommel; sie geht so leicht, dass sie keine besondere Betriebskraft braucht, sondern durch die Bewegung des Stoffes umgetrieben wird. Damit fallen auch die Zahnräder und Riemen mit ihren Unbequemlichkeiten und Unreinheiten weg. Diese Waschtrommel wäscht ferner weit stärker als die gewöhnliche Schöpfwaschtrommel und hat vor dieser die weiteren Vorzüge, dass die Siebüberzüge mehr als zweimal so lange halten und der Faserverlust beim Waschen ein weit geringerer ist.

Der Holländer bewegt den Stoff vollkommen geräuschlos ohne jedes Schlagen oder Spritzen. Der Zug desselben ist ein so starker, dass ein Sitzenbleiben des Stoffes in den abgerundet ausgeführten Ecken vollkommen ausgeschlossen und der Gebrauch des Rührscheites überflüssig ist. Der Stoff kommt in dem Holländer ausser mit den Wänden nur mit Phosphorbronze und Porzellan in Berührung, die Wandungen werden mit Porzellan- oder Steingutfliesen ausgekleidet; der Stoff kommt also nur mit Oberflächen in Berührung, welche gegen Säuren und Chlor äusserst widerstandsfähig und dabei sehr reinlich sind.

Die Mischung, welche der Holländer bewirkt, ist bereits nach einmaligem Durchgang eine recht vollkommene, so dass Chlorwasser, welches an einer Stelle eingeleitet wird, nach nur einmaligem Durchgang durch das Flügelrad gleichmässig mit dem Stoff gemischt ist.

In ebenso gleichmässiger Weise geschieht die Erwärmung des Stoffes durch einen eingeleiteten Dampfstrahl. Die Temperatur des Stoffes nimmt hierbei selbst in den grössten Holländern schnell überall um gleichviel zu, sodass man die für den Bleichprozess günstigste Temperatur genau herstellen kann.

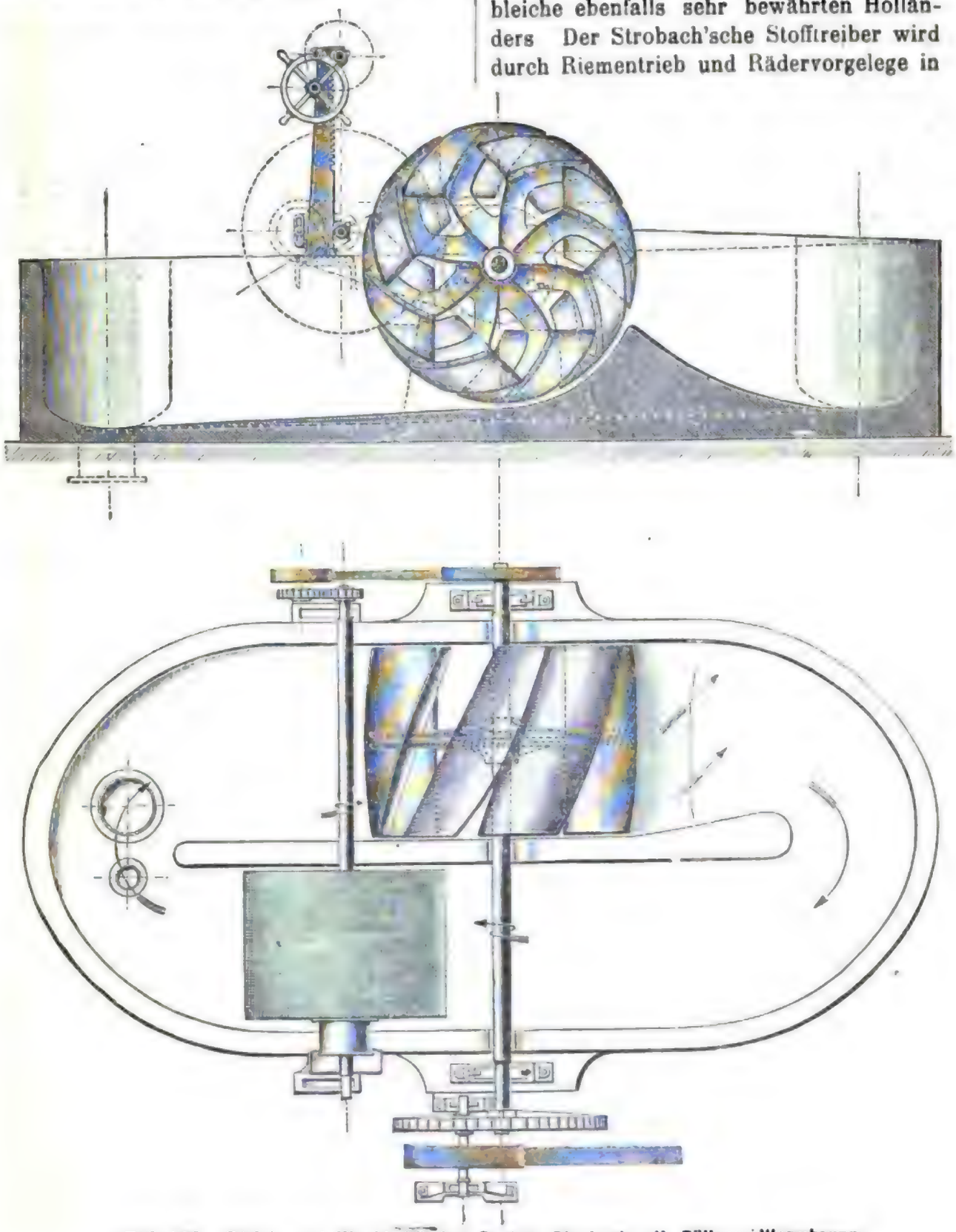
Der Holländer hat innerhalb des Troges keine versteckten Ecken und Winkel, jede Stelle liegt dem Auge vollkommen frei, nachdem der Stoff abgelassen ist. Es ist dies in Verbindung mit dem reinlichen säure- und chlorfesten Material des Holländers ein wichtiger Vorzug, wo es sich

Digitized by Google

um Herstellung reinster Stoffe handelt. Diese Holländer sind in Grössen bis zu 10 m Länge und 4½ m Breite ausgeführt. Bei 1¼ m Stofftiefe enthält der Trog etwa 50 cbm Stoff, der auf 6 pCt. eingedickt etwa 3000 kg tr. ged. Stoff ergibt.

Bleich- und Mischholländer mit Stofftreiber, System Strobach, baut die Maschinenbauanstalt **H. Füllner, Warmbrunn** in Schlesien.

Taf. 263 zeigt oben einen Längsschnitt, unten einen Grundriss dieses für Zellstoffbleiche ebenfalls sehr bewährten Holländers Der Strobach'sche Stofftreiber wird durch Riementrieb und Rädervorgelege in



Taf. 268. Bleich- und Mischholländer, System Strobach. H. Füllner, Warmbrunn

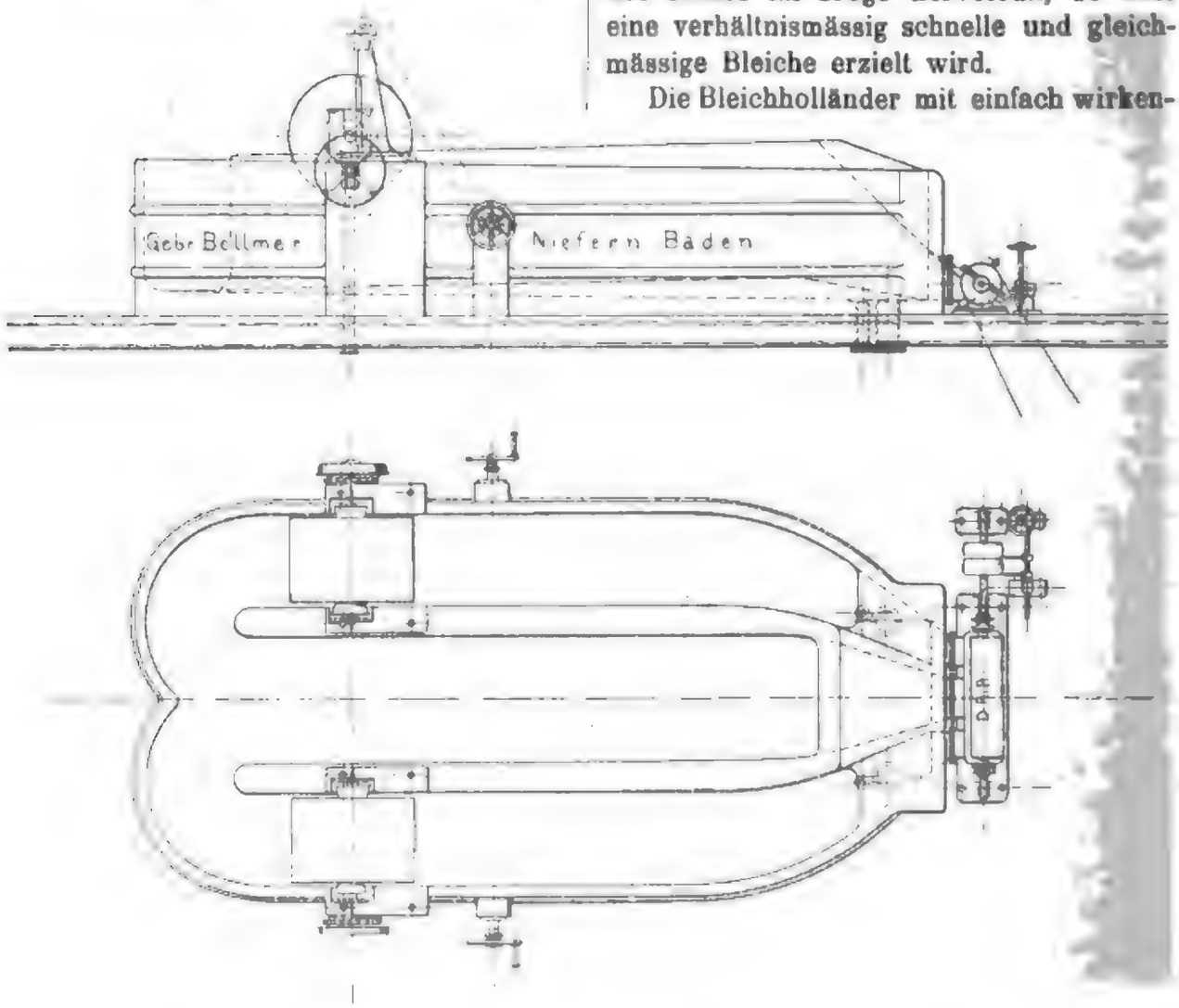
langsame Umdrehung (n = etwa 6–8) versetzt Der Stoff wird mit sehr geringem Kraftaufwand über den niederen Sattel gehoben; die entstehende Höhendifferenz des Stoffstandes hinter und vor dem Stofftreiber 0,3—0,5 m bewirkt im Verein mit dem Gefälle des Bodens eine hinreichende Bewegung des Stoffes und durch die schrägstehenden Schaufeln eine innige Stoffmischung selbst bei Eindickung bis zu 7,5 pCt. lufttrockenen Stoffes. Eine mittelst Riemens und Rädervorgelege angetriebene Waschtrommel besorgt das Auswaschen des Stoffes. Ein solcher Holländer, 8,2 m lang, 2,8 m breit, 1,5 m hoch, im Lichten des Troges gemessen, enthält netto 25 cbm Füllraum mit 1500—1875 kg tr. ged. Stoff.

Nach vorliegenden Zeugnissen und Nachrechnungen erfordern diese Holländer wenig Betriebskraft, sie mischen und waschen recht gut, bleichen sparsam, schnell und sehr gut.

Die **Propeller-Holländer** von **Gebrüder Bellmer, Niefern** werden in einfacher (einmal geteilter offener Trog) und doppeltwirkender (zweimal geteilter offener Trog) Konstruktion ausgeführt. Sie haben sich für Waschen, Mischen und Bleichen aller Papierstoffe gut eingeführt und ausgezeichnet bewährt.

Das Bewegungsorgan für den auf 5 bis 8 Proz. (lufttrocken gedachten) eingedickten Stoff, der Propeller, besteht aus einer Schraubenpumpe, die bei verhältnismässig geringem Kraftaufwand recht vorteilhafte Geschwindigkeiten (bis 10 m/min.) des Stoffes im Troge hervorruft, so dass eine verhältnismässig schnelle und gleichmässige Bleiche erzielt wird.

Die Bleichholländer mit einfach wirken-



Maßstab 1:100.

Taf. 269. Doppeltwirkender Propeller-Bleichholländer. Gebr. Bellmer, Niefern.

Digitized by Google

dem Propeller und 2teiligem Troge werden nach vorliegenden Prospekten für 300 bis 3500 kg Eintrag, 6 - 60 cbm Fassungsraum bei 4,5—11 m Länge, 1,7—4,7 m Breite, 1,7—2 m Höhe des Troges (2—8 PS Kraftbedarf), mit doppeltwirkendem Propeller und 3teiligem Troge für 400—7000 kg Eintrag, 7—115 cbm Fassungsraum, bei 3 bis 16,5 m Länge, 2,6—6 m Breite, 1,75 - 2 m Höhe des Troges (2½ - 22 PS Kraftbedarf) ausgeführt.

Tafel 269 gibt oben den Aufriss, unten den Grundriss eines doppeltwirkenden Bellmer-Bleichholländers, der, wie dargestellt, mittelst Riemens oder direkt mit einem Elektromotor und Isolationskupplung angetrieben werden kann.

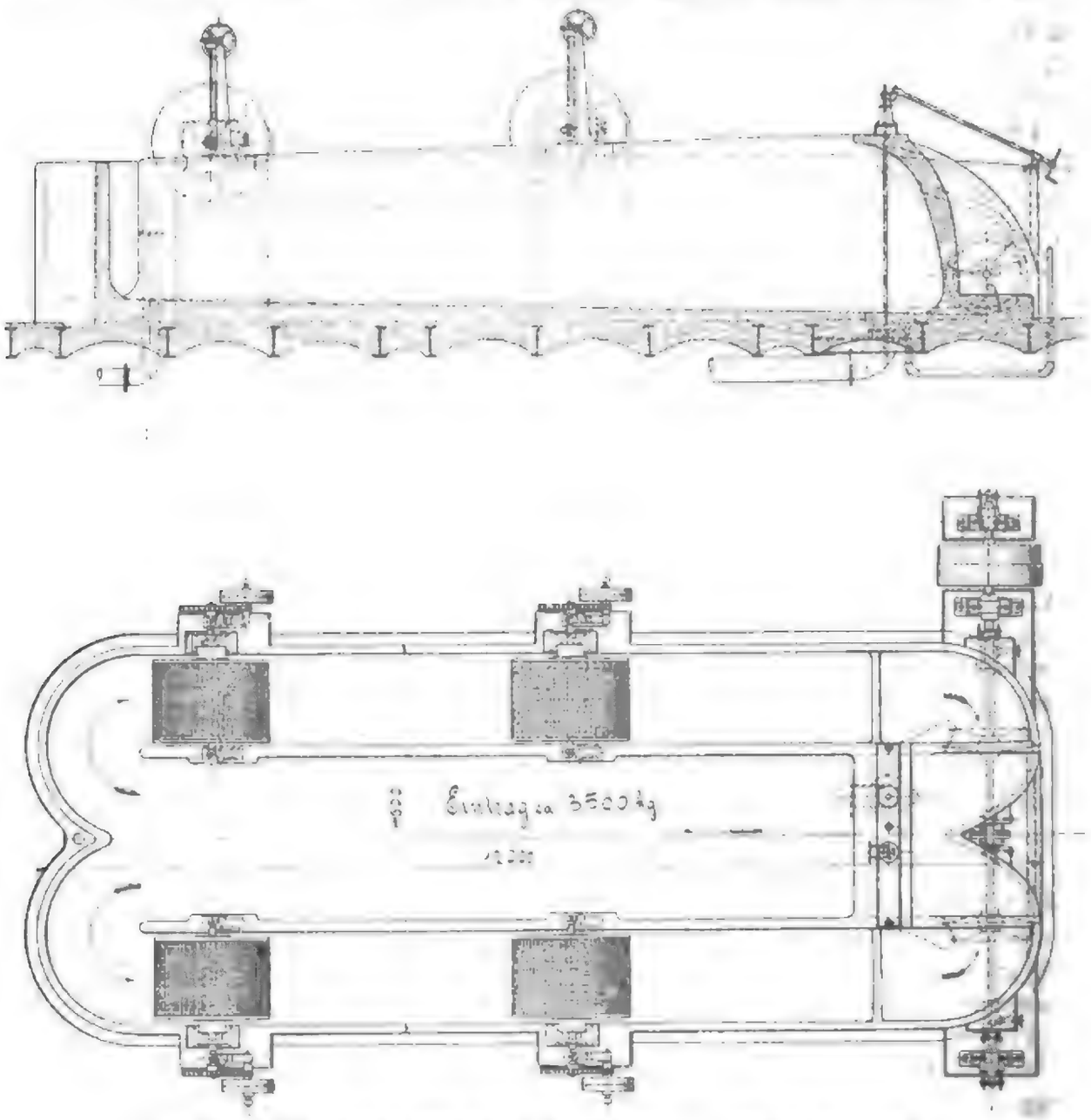
Die Stoffe werden zweckmässig in flüssiger Form oder in in Wasser eingeweichten Bogen oder in Blattstücken zerhackter Rollen eingetragen. Die Schnecken der Propeller bewirken bei 350—400 minutlichen Umdrehungen nicht nur eine intensive, gleichmässige Stoff- und Bleichflüssigkeits-Mischung, sondern sie lösen auch unter Schonung der Faser die Stoffblätter gut auf. Bei der ruhigen, geräuschlosen Arbeit der Schnecken ist die lästige Schaum- und Knotenbildung völlig ausgeschlossen, auch das gefürchtete Spinnen der Stoffe ist bei der eigenartigen Vorwärtsbewegung völlig vermieden. Die Propeller sind auf gusseiserner Fundamentplatte ausserhalb des Troges montiert und mit letzterem durch angeflanschte und eingemauerte Trichter verbunden. Gehäuse, Trichter und Bewegungsflügel werden sowohl in Gusseisen, als auch in säurebeständiger Phosphorbronze angefertigt; die starke Achse ist vorzüglich doppelt abgedichtet und von besten Ringschmierlagern getragen. Das Gehäuse ist mit abnehmbarem Deckel versehen, wodurch alle Teile kontrolliert und jederzeit gereinigt werden können. Die Holländertröge werden meist in Monierkonstruktion im Innern mit Porzellan- oder glasierten Tonplatten verkleidet ausgeführt. Zweckmässig angeordnete Waschtrommeln sorgen für rasche Entwässerung, grosse Ventile für schnelle Entleerung und Ausspülung. Die Propeller werden auf Wunsch mit Schieberanordnungen versehen und gestatten dann den Stoff in höher gelegene Bütten zu drücken; dadurch wird schnellste Entleerung erreicht bei Ersparung einer besonderen Pumpe, die den Stofftransport zu versehen hätte. Die Bleichdauer beträgt incl. Füllen und Leeren 12—24 Stunden. Diese Holländer haben sich rasch im In- und Auslande eingeführt. Vorzügliche Zeugnisse erster Firmen unseres Faches und zahlreiche Nachbestellungen liefern den besten Beweis für die Güte und Beliebtheit dieser Bleichholländer.

Die **Tangentialrad - Bleichholländer, System Hromadnik,** entsprechen ebenfalls den Ansprüchen, die an einen guten Bleichholländer gestellt werden. Die kleineren Holländer werden mit einem Tangentialrad, die grösseren mit zwei Tangentialrädern ausgestattet. Die Tangentialräder werden entweder schief eingebaut, die Antriebwelle geht dann durch den Holländerboden bis in die darunter befindliche Etage, so dass ähnlich dem Nackeschen Holländer Taf. 267, Seite 555 der Bleichholländerraum frei vom Hauptantrieb ist, oder sie stehen vertikal wie beim Arrangement Tafel 270, Seite 560 (oben Aufriss, unten Grundriss) eines in neuester Zeit gebauten Bleichholländers mit 3500 kg Eintrag (Trogdimensionen etwa 12 m lang, 4,5 m breit, 1,8 bis 1,9 m tief). Es können Waschtrommeln in beliebiger Zahl und Stellung angeordnet werden. Die Tangential- oder Schraubenräder 700—900 bezw. 950 bis 1100 mm Durchm. machen etwa 120 Umdrehungen in der Minute und erteilen dem Stoff im ganzen Querschnitt eine gleichmässige Umfangsgeschwindigkeit.

Alle Lager der Wellen liegen ausserhalb des Holländertroges und sind leicht zugänglich. Die Abdichtungen der Büchsenverpackungen sind so vollständig, dass Undichtheiten und Verunreinigungen des Stoffes ausgeschlossen sind.

Der Holländertrog wird in Monierbeton ausgeführt; dies hat sich vorzüglich bewährt, indem die wechselnde Temperatur

Digitized by Google



Taf. 270. Auf- und Grundriss eines Bleichholländers, System Hromadnik.
Ausführung: **Eisengiesserei und Maschinenfabrik A.-G., Bautzen.**

des Bleichgutes keinen schädigenden Einfluss erkennen liess.

Das Eintragen des Stoffes kann in flüssiger und in Pappenform geschehen. Je nach Meinung und Wunsch kann die Stoffkonsistenz bis auf 7%, die Umlaufgeschwindigkeit bis etwa 15 m/min. gebracht werden.

Bezüglich der Leistungen der Hromadnik-Bleichholländer sei hier folgendes Zeugnis vom 29. November 1900 seitens der Vereinigten Strohstoff-Fabriken, Coswig in Sachsen abgedruckt:

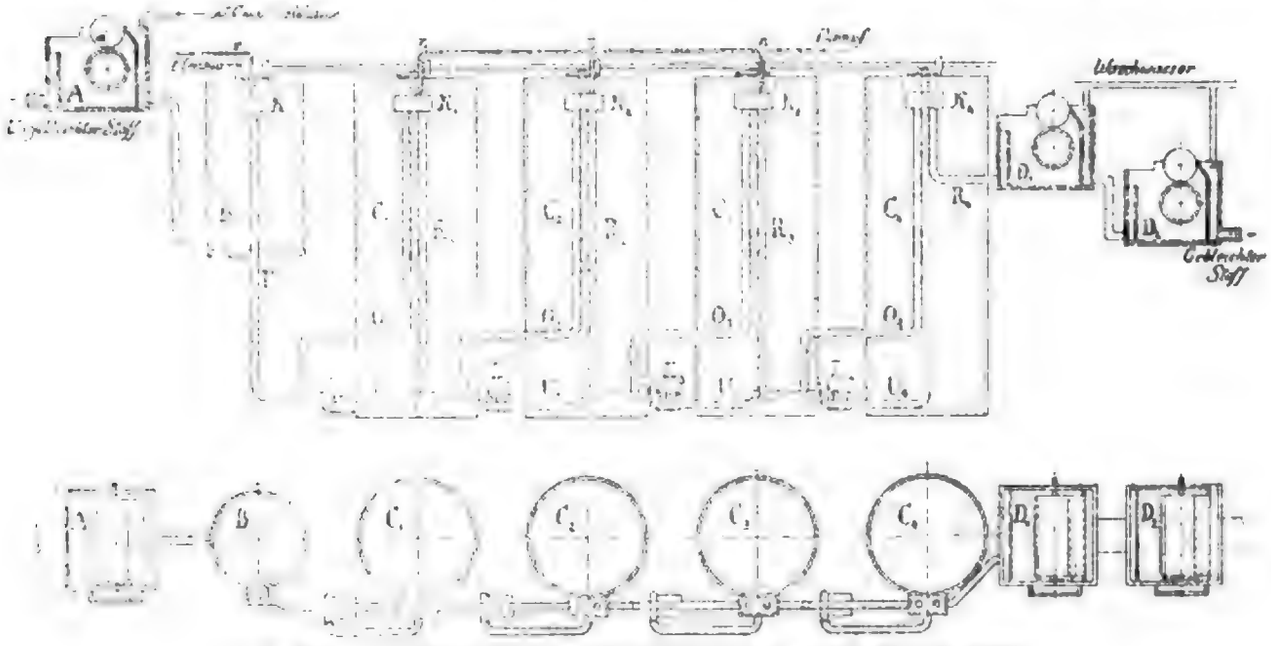
„Der von Ihnen gelieferte Bleichholländer in unserer Fabrik Rheindürkheim „stellt uns sowohl in der Betriebsarbeit als „auch in der Bleichleistung recht zufrieden

„Das aktive Chlor der Bleichlösungen „wird bei Ihrem Holländer-System sehr „ausgenützt, da die Schraube grosse Luft„mengen in das Bleichgut mischt. Die „Mischung des Stoffes ist vorzüglich und „die erforderliche Betriebskraft für den „Bleicher mässig. Bei 110 Touren des „Propellers pro Minute marschiert der „Stoff mit rund 8 m/min. bei einer Stoff„dichte von 7,06 Prox. lufttr. ged. in ge„bleichter Ware. Diese Ziffern gewähr„leisten auch unbedingt eine wirksame und „sparsame Bleiche bei verhältnismässig „kurzer Bleichzeit."

Digitized by Google

Kontinuierlicher Bleichapparat.

Herr C. Skjöld, Aras, berichtet* über seine Studien eines kontinuierlich arbeitenden Bleichapparates, wie er Taf. 267 im Auf- und Grundriss dargestellt ist, den er in einer grossen amerikanischen Sulfitfabrik in Berlin N. H., Vereinigte Staaten, angetroffen hat.



Taf. 267. **Amerikanische Bottich-Bleicherei nach Skjöld 1902.**

Der Stoff wird nach der Schnellkochmethode (Kochzeit etwa 8 Stunden) hergestellt.

Der gereinigte, ausgewaschene, ungebleichte Sulfit-Stoff kommt in die Entwässerungsmaschine A, wird vom Rundsiebe durch die Presswalze a abgeschabt und gelangt, mit 50°C warmem Wasser verdünnt, in einen kleineren, geschlossenen Bottich B. Letzterem schliessen sich 4 oder mehr (je nach der Tagesproduktion in Zahl und Grösse bemessen) ebenfalls geschlossene Bleichbottiche C an. Zwei Entwässerungsmaschinen D sorgen schliesslich für zweimaliges Auswaschen und Wiederverdünnen des Sulfitstoffes. Die Zentrifugalpumpen Z bewirken das Durchlaufen des Stoffes durch die Bleichbottiche und unterstützen die durch Rührwerke bewirkte Vermischung des Stoffes mit der Chlorkalklösung von 3,5° Bé, welche dem durch Rührwerk vermischten Stoff des Bottichs B mittelst Rohr r im Ablaufrohr R zugeführt wird. Durch Dampfzuführröhrchen r_1, r_2, r_3 wird die Temperatur des Stoffes in den Bleichbottichen auf 50—60°C gehalten.

Nahe dem oberen Boden der Bottiche sind Kasten K angebracht, die durch die Rohre R den Austritt des Stoffes nach den Pumpen Z und durch Rohre U von einem Bottich zum andern ermöglichen. Es sind an den Kasten K_1, K_2, K_3, K_4 noch Rücklaufrohre O angeordnet, die in Funktion treten, sobald man nicht so schnell die gewünschte Bleichwirkung erzielt.

Will man z. B. im Bottich C_1 länger bleichen, so wird ein Holzpfropfen in der Kastenöffnung zum Rohr O_1 weggenommen und R_1 damit verstopft; dann zirkuliert der Stoff im Bottich C_1 durch Rohr O_1 und U_1, ohne weiter zu marschieren. In dieser Weise ist man imstande, den Stoff in einem beliebigen Bottich eine Zeitlang nachzubleichen, und kann hernach durch Umsetzen des Stopfens wieder die kontinuierliche Vorwärtsbewegung bewirken.

Die Bleichlösung wird mit Hilfe elektrisch gewonnenen Chlors hergestellt.

Die von Skjöld beschriebene Bleicherei hatte 4 Bleichbottiche von 8 m Höhe, 4,9 m Durchmesser (etwa 150 cbm Inhalt) und

* Svensk Pappers-Tidning, Jg. 1905, Nro. 15. S. 85/6.

Digitized by Google

leistete mit 1 Mann Bedienung 40—45 t in 24 Stunden.

Der Vorteil, meint Skjöld, liege in der einfachen Bedienung, sowie in dem luftdichten und hochtemperierten Arbeiten des Apparates gegenüber den Bleichholländern.

Ein anderer günstiger Umstand dürfte der sein, dass der Stoff abgepresst, also dick mit den Bleichlösungen zusammenkommt, wodurch die Wirksamkeit letzterer erhöht wird.

Der Bleichprozess

schliesst sich den Koch-, Wasch- und mechanischen Reinigungs-Prozessen der Zellstoffe, am besten unmittelbar, an.

Hatten die letztgenannten chemischen und mechanischen Prozesse die Aufgabe, die einzelnen Elemente der Pflanzengewebe zu isolieren, die löslichen Körper (die sogenannten inkrustierenden Substanzen) in Lösung zu bringen und die noch nicht vollständig getrennten Faserbündel mechanisch zu zerteilen, sowie unzersetzte Gewebeteile und Fremdkörper zu entfernen, so ist das Bleichen ein rein chemischer Schlussprozess. Er soll die an und in der Zellmembran und die im Zellinnern (Lumen) noch befindlichen gefärbten organischen Substanzen zersetzen, dass die rein weisse Farbe der Zellsubstanz zum Vorschein kommt. Das Bleichen bildet also eine Fortsetzung in chemischer Beziehung und den Schluss der chemischen Arbeitsprozesse bei der Veredlung der Pflanzenstoffe in Zellstoff.

Die Erfahrung lehrt, dass, gründliche Waschung und mechanische Reinigung als selbstverständlich vorausgesetzt, der Kochprozess von grösstem Einfluss auf die Bleichbarkeit der Stoffe ist, dass die Lösung der Inkrusten durch das Kochen mit Chemikalien bis zu einer gewissen Grenze getrieben sein muss, damit sich der Stoff leicht und hochweiss bleichen lasse. Nicht nur zu wenig (hart), sondern auch zu viel (übergar) gekochte Stoffe zeigen sich **schwerbleichbar**, d. h. sie lassen eine hohe reine Weisse schwer erreichen. Im ersten Falle, d. h. bei nicht ganz gar gekochtem Stoff kann aber unzweifelhaft der Bleichprozess als eine Fortsetzung oder Ergänzung der Lösungsarbeit des Kochprozesses für die Inkrusten der Zellstoffe aufgefasst und ausgeübt werden. Man ist indessen nach den bisherigen Erfahrungen zu dem Schluss gekommen, dass es unwirtschaftlich ist, einen **nicht genügend gekochten** Stoff zu **bleichen**, vielmehr liegt es im grössten Interesse des Zellstofffabrikanten, welcher gebleichten Stoff herstellen will, die richtige Grenze einzuhalten, bis zu welcher er den Kochprozess zu treiben hat.

Es ist hier hervorzuheben, dass die Verschiedenheit der Holzbrockengrösse, die Aeste, ja die Herbst- und Frühjahrsholzschichten verschieden leicht von den Kochlaugen durchdrungen und deshalb auch verschieden vollkommen durch den Kochprozess aufgeschlossen werden und dass dem Bleichprozess für Ausgleichung dieser Verschiedenheiten, wenn man gleichmässig gebleichten Stoff haben will, stets genügend Gelegenheit bleibt.

G. Türk-Karlsruhe sagt in einem Briefe vom 22. Oktober 1903 an den Verfasser:

> „Das Fortschreiten der Wirkung des Kochprozesses findet von aussen nach innen statt, dies lernt man am ehesten beim „Schnellkochen." Man braucht nur nach grösseren Stoffbrocken einer entleerten Kochung zu suchen und sie zu spalten. Die Grösse des aus Fig. 268 an zwei solchen Brocken erkennbaren dunklen Kernes gibt einen deutlichen Anhaltspunkt für den Zellstofffabrikanten zur Beurteilung der Härte und Festigkeit der ganzen Stoffkochung."

Verfolgt man nun die dem Kochprozess folgenden Zerfaserungs- und Reinigungsprozesse, so ist zu bemerken, dass die harten Kerne solcher Brocken, durch die Quirlschläger vom gutgekochten Stoff befreit, bei den Knotensieben wohlerhalten herausrollen. Auch der Kern des oberen Brockens a ist darunter, selten finden wir auch unter den kleinen Kernen den des unteren Holz-

Digitized by Google

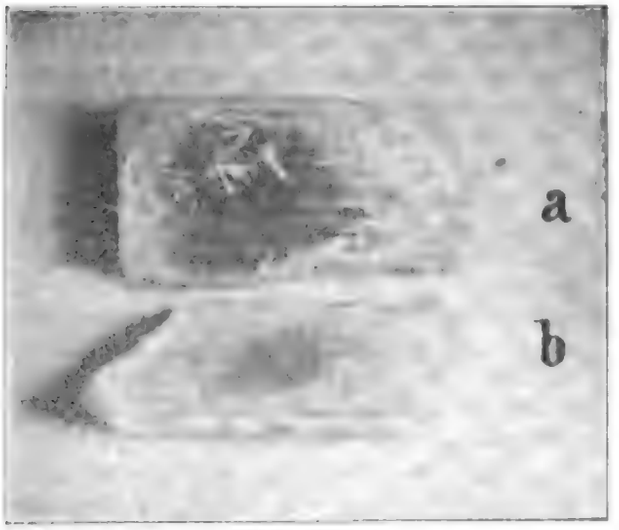


Fig. 268. **Grobe Holzstücke nach der Schnellkochung. G. Türk.**

brockens b. Nun gibt es aber noch sehr viele Holzbrocken, deren Kerne nach dem Kochen noch kleiner und noch heller erscheinen; diese sind auch im Innern besser aufgeschlossen und werden von den Quirlschlägern leichter zermalmt, sie befinden sich dann teilweise als zusammenhängende blattähnliche Zellenbündel im Stoffe, ihre Zwischenlamellen - Substanz, Lignin- und Infiltrationsstoffe sind auch nach energischem Waschen nicht völlig entfernt, ihre Farbe ist nicht so lichtgelb wie die des vollkommen in Einzelzellen zerfallenen Stoffes.

Diese Zellenbündel stören die Bleiche des Stoffes scheinbar nicht, man findet sie meist nach dem Bleichen nicht mehr zusammenhängend vor; wenn sich einige erhalten haben, so erscheinen sie schneeweiss und zerfallen bei der weiteren Umwandlung des Zellstoffes in Papierganzstoff. Dass Zellstoff mit vielen nicht vollkommen gekochten oder gelösten Zellenbündeln (auch wohl als Splitter zu bezeichnen) beim Bleichen mehr Chlor verzehrt, darf nicht verwundern, dass aber der Bleichprozess in chemischer Beziehung unter Umständen auch als Fortsetzung des Kochprozesses aufgefasst werden kann, ist hiernach einleuchtend.

Lässt sich doch auch durch Chlor allein, ohne vorherige Kochung schneeweisse Zellulose herstellen, wie man an den hölzernen Chlorwassergefässen beobachten kann.

Anders verhält es sich mit den braunen bis schwarzen Stoffteilen, die als Schwimmstücke oder bei ungenügender Füllung der Kochapparate mit Kochlösung im oberen Dampfraum des Kochers entstehen. Diese Teile, welche stets von Fehlern beim Kochprozess herrühren und in einer gut geleiteten Fabrik nicht vorkommen, sind mit Recht als „Braunholz" gefürchtet; sie durchsetzen, wenn sie vor dem Leeren nicht vollständig entfernt werden, den ganzen Stoff und erweisen sich als unbleichbar. Die gleiche Unbleichbarkeit zeigt der Stoff aus den Holzteilen der Gangwände, welche vielleicht durch Speichelausflüsse und durch die Exkremente der Käfer und Larven des Bostrichus lineatus* durchtränkt, bezw. chemisch verändert wurden.

Auf den Umstand, dass die Zellstoffe je nach der Kochmethode oder nach Anwendung der verschiedenen Kochflüssigkeiten bezüglich ihrer Bleichfähigkeit sich verschieden verhalten, war schon S. 521 hingewiesen. Es sei noch hervorgehoben, dass es ein hervorragender Vorteil des Sulfitverfahrens gegenüber den Natronverfahren ist, dass Sulfitstoff nach vollendetem Kochen und Auswaschen schon eine sehr helle (wie halbgebleichte) Farbe besitzt und sich im allgemeinen leichter bleicht als Natronstoff, weil Natronstoff meist noch Teilchen von Natronsalzen enthält.

Diese die Bleiche störenden Natronsalzreste sind übrigens in den Aetznatronstoffen stärker vertreten als in den Sulfatstoffen; hierin liegt der Grund, dass die nach dem Aetznatronverfahren hergestellten Strohstoffe mehr Bleichmittel brauchen als die Sulfatstrohstoffe. Natron-Nadelholzzellstoffe erfordern etwas mehr Bleichmittel als Natronstrohzellstoff.

Gut gekochte und vollständig ausgewaschene Natronstoffe bleichen auch leicht.

Ueber die Zweckmässigkeit der Erwärmung des Stoffes sind die Ansichten z. Zt. noch geteilt. Im allgemeinen ist zu betonen,

* Man vergleiche Teil II. A dieses Werkes, S. 24, linke Spalte.

Digitized by Google

dass die Erhöhung der Temperatur jeden chemischen Prozess, also auch den der Bleiche, fördert. 36 bis 40° C werden von den meisten Praktikern als die höchste zulässige Grenze festgehalten, weil bei höheren Temperaturen die höchste Bleiche (Weisse) leicht umschlägt, der Stoff wieder gelb wird, viel Chlor durch Verflüchtigung verloren geht und die Bleichräume verpestet, während manche Fachleute höher (bis zu 60° C) zu gehen empfehlen.

Der Chemiker-Ingenieur Th. Knösel, Neustadt, Westpr., tritt* für höhere Erwärmung ein, weil der Bleichprozess schneller und besser vor sich gehe. Die Wärme befördere die Durchdringung der Zellwände mit der Bleichflüssigkeit, letztere gelange also durch Endosmose an die vielfach auch im Lumen der Zellen befindlichen Farbsubstanzen. Die Bleichlösung sei keine Lösung von Chlorgas in Wasser, sondern eine Lösung von unterchlorigsaurem Kalk, die durch grosse Mengen Wasser des ungebleichten Stoffes sehr verdünnt wird. Die farbigen Substanzen verbrauchen den Sauerstoff der unterchlorigen Säure zu ihrer Oxydation, während das Chlor mit dem Wasserstoff Salzsäure bilde, welche weiteres Chlor aus der Bleichflüssigkeit freimache, das den Bleichprozess weiterführe. Nur grosse Ueberschüsse von Chlorkalklösung und übermässiger Zusatz von Säure brächten unangenehmen Chlorgeruch in die Bleichräume.

Betreffs Zusatz von Säure beim Bleichen bemerkt Knösel, dass der Sulfitstoff wohl immer noch genügende Mengen Säure bezw. doppelschwefligsauren Kalk enthalte, um den Aetzkalk der Chlorkalklösung abzustumpfen und die erste Portion Chlor zur Einleitung des Bleichprozesses frei zu machen. Nur wenn der Sulfitstoff noch stark sauer sei und dabei stark erwärmt werde, könne zu viel Chlor auf einmal frei werden und den Aufenthalt im Bleichlokal unangenehm machen.

Entgegengesetzt liege die Sache beim Natron- bezw. Sulfatstoff, welcher fast immer alkalisch reagiere; hier könne das Zuführen einer geringen Menge Säure in starker Verdünnung und gleichmässiger Verteilung nur günstig sein.

Ueber das erste Rot- und Orangewerden angebleichten Sulfitstoffes, von dem S. 522, rechte Spalte schon die Rede war, sagt Knösel, dass dieses auch, wenn auch in geringerem Masse, bei Natron- und Sulfatzellstoff zu beobachten sei; diese Rotfärbung habe er auch beobachtet, wenn gut in Shankkästen ausgelaugter Natron- und Sulfatstoff mit frischem, reinem, lufthaltigem Wasser in Berührung kam; das frische Wasser gab schnell den Sauerstoff an die obere Schicht des Zellstoffes ab, diesen mehr oder weniger rot färbend, die unteren Schichten des Stoffes behielten ihre weisslich-graue Farbe. Dieses Rotwerden sei als Beginn des Bleichens anzusehen.

Wie der Zellstoff den Sauerstoff des Wassers verbrauche, so gebe es auch kein besseres Mittel, Bleichabwasser ganz chlorfrei zu machen, als dieses durch eine lockere Schicht Zellstoff gehen zu lassen. Der Zellstoff werde dadurch auch vorteilhaft angebleicht.

Die rote Färbung kann nach Knösel verschiedener Art sein. Er meint, es können sich Zwischenverbindungen organischer Natur bilden; in anderen Fällen habe er beobachtet, dass es anorganische Verbindungen seien, vielleicht geringe Mengen von Manganverbindungen, aus dem Kalk stammend, der zum Schmelzen der Rohsoda (Leblanc-Prozess), zur Herstellung des Chlorkalkes, der kaustischen Laugen und der Sulfitlaugen verwendet wird.

Knösel führt schliesslich das Rotwerden auf das Holz, auf Führung und Vollendung des Kochprozesses und auf den Kalk zurück. Soweit organische Verbindungen in Frage kommen, dürften dieselben teils mit und teils ohne schweflige Säure auftreten.

Für den Bleichprozess ist das gute Kochen oder gründliche Aufschliessen und Auswaschen der Zellstoffe, wie schon oben bemerkt, besonders erleichternd. Ein seit Jahrzehnten in der Zellstofffabrikation stehender Direktor verlangt z. B. zur Erzielung eines gut bleichfähigen Sulfitstoffes eine Kochlösung mit 4% Ges. SO_2 und 1% Ca O. Wende man diese Kochlösung sachgemäss an, so gebe es keine Schwierigkeiten beim Bleichen.

Sachgemäss Kochen heisst hier „gutes und vollkommenes Aufschliessen des Holzes". Wie schon erwähnt, ist hart gekochter, für feste Papiere (passender) Stoff weniger zum Bleichen geeignet; übergarer, im Kocher durchweg bräunlich gewordener Stoff bleicht zwar sehr leicht, er wird aber nicht weiss, sondern graugelblich. Sucht man in diesen letzten zwei Fällen doch hohe Weisse zu erzielen, so wird der Papierfabrikant mit dem Stoff unzufrieden sein, da dieser infolge zu stark einwirkender Bleichmittel an Festigkeit zu viel einbüsst.

Die Bleichzeit sollte sich einzig und allein nach dem Grade der Kochung richten, d. h. danach, wie weit der Kochprozess vorgeschritten war. Ihre Beurteilung erfordert viel Erfahrung und Aufmerksamkeit. Vielfach werden noch 20—24 Stunden als zweckmässig angegeben. Um in 24 Stunden 10000 kg Sulfitstoff zu bleichen, wären also

* Im Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1906, S. 3100/03.

Digitized by Google

3 Bleichholländer à 3500 kg Füllraum (Taf. 270, S. 560) oder 2 Holländer à 5000 kg Füllraum erforderlich. Andere tüchtige Fabrikanten wollen von so langer Bleichzeit nichts wissen.

Höchste Weisse erzielt man durch doppelte Bleiche. Man bleicht kürzere Zeit vor, lässt dann die Masse mit der Bleichlösung in Absitz-Kästen ab, bringt sie nach einiger Zeit (nach einem oder mehreren Tagen) wieder in das Bleichgefäss zurück, wäscht aus und bleicht nochmals. Auf diese Weise gebleichter Stoff geht viel weniger in der Farbe zurück als einmal gebleichter, und man kommt mit geringeren Chlormengen aus. Auf der Entwässerungsmaschine ausgepresster vorgebleichter Stoff, direkt wieder in den Bleichholländer gebracht und nochmals gebleicht, erhält nicht die Weisse, wie ein Stoff, welcher mehrere Tage vor der zweiten Bleiche in Absitzkästen gestanden hat. Aber nicht jeder Fabrikant ist in der Lage, so lange Zeit und doppelte Arbeit für den Bleichprozess zu opfern. Als Vertreter der Schnellbleiche schreibt Herr Willi Schacht:

„Das Füllen der Bleichapparate, das Waschen des rohen und des gebleichten Stoffes und das Ableeren erfordert mehr Zeit als das Bleichen selber. Bei starken Bleichlösungen, hoher Stoffdichte und zureichenden Temperaturen genügen 5—6 Stunden in gut arbeitenden Holländern, um schnell und bestens zu bleichen. Holländer, welche den mit Bleichlösungen versetzten Stoff mit möglichst viel Luft durchpeitschen, sind in der Bleichwirkung die besten."

Ueber die zweckmässigste Stärke der Bleichlaugen war schon oben, Seite 533, linke Spalte, die Rede; es ist solche von $3^1/_2$—8^0 Bé (15—36 g/l wirksames Chlor) empfohlen.

Als grosser Mangel der Bleiche muss es angesehen werden, wenn die gebleichten Stoffe nach einiger Zeit in ihrer Weisse zurückgehen. Es wäre von grösster Bedeutung, wenn die Bedingungen und Gründe dieser Erscheinung, welche noch wenig bekannt sind, genauer erforscht würden. Soviel glaubt man sicher erkannt zu haben, dass die Reste von Bleichsalzen im Stoff das Vergilben befördern; ein gründliches Auswaschen, womöglich auch ein Abpressen auf der Entwässerungsmaschine etc. sind Mittel, die Reste gründlich zu entfernen. Ein schlecht aufgeschlossener Zellstoff wird stets grössere Neigung zum Vergilben zeigen als ein guter Stoff, auch wenn beide anfangs gleiche Weisse zeigten.

Der Verfasser besitzt Muster renommierter Stroh- und Holzzellstofffabriken, die vor 10, 15 und 20 Jahren schneeweiss waren und, in seiner Sammlung unter Luft- und Lichtabschluss aufbewahrt, so weit in der Weisse zurückgegangen sind, dass man sie ohne die damals gemachte Aufschrift für ungebleicht halten würde.

Besonders auffallend tritt dies bei zwei Ia Sulfitstoff-Mustern einer grossen Fabrik, deren Fabrikate als beste Erzeugnisse dieser Art einen Weltruf geniessen, in die Erscheinung, die mit Aufdrucken: „Firma und gebleicht bezw. ungebleicht" versehen sind. Das ungebleichte Muster erscheint nach 15 Jahren wesentlich weisser als das gebleichte! —

Es ergibt sich also für guten Bleichstoff die Notwendigkeit, zu erstreben, nicht nur eine augenblickliche hohe Weisse des Zellstoffes, sondern eine bleibende Weisse zu erzielen.

Um Stoff von guter, bleibender Weisse zu erhalten, ist wie oben bereits angedeutet, die Entfernung der beim Bleichen entstehenden Nebenprodukte und Reste des Bleichmittels oder Unwirksammachen der letzteren nötig.

Zum Glück sind die erwähnten Bestandteile zumeist leicht wasserlöslich, sie sind daher in der Hauptmenge durch Auswaschen leicht zu entfernen.

Die Beseitigung der immer weniger werdenden Mengen erfordert mehr und mehr Zeit und Waschwasser; die letzten Reste durch Waschen zu entfernen, ist daher langwierig und unpraktisch. Man überführt darum besser die letzten Reste von Chlor und Hypochlorit durch

Antichlor

in Chlorverbindungen, die keine Oxydationswirkungen mehr ausüben. Als Antichlor können verschiedene Körper benützt werden,

Digitized by Google

von denen Chlor leicht zu Chloriden oder Salzsäure gebunden wird und die entweder durch im Stoff vorhandene oder zugesetzte basische Körper (Calciumcarbonat) neutralisiert werden können.

Besonders in Betracht kommen schwefligsaure und unterschwefligsaure, auch salpetrigsaure Salze, ferner Ammoniak und das von Lunge empfohlene Wasserstoffsuperoxyd.*

Am meisten werden als Antichlor angewendet: unterschwefligsaures Natron oder Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3 + 5H_2O$),** schwefligsaures Natron oder Natriumsulfit ($Na_2SO_3 + 6H_2O$) und doppeltschwefligsaures Natron oder Natriumbisulfit ($NaHSO_3$). Neuerdings wird die letzte Verbindung mehr verwendet.

Bei Anwesenheit oxydationsfähiger Körper bildet das im Stoff etwa zurückgebliebene freie Chlor mit dem Wasserstoff des Wassers Salzsäure, der frei werdende Sauerstoff oxydiert die schweflige Säure zu Schwefelsäure, worauf man Salzsäure (HCl) und Natriumsulfat (Na_2SO_4), d. h. in Wasser leicht lösliche Verbindungen erhält, die leicht ausgewaschen werden können.

Nach C. Hofmanns Handbuch der Papierfabrikation, II. Aufl., S. 246 kann aber bei Verwendung von unterschwefligsaurem Natron die frei werdende Salzsäure aus weiteren Mengen unterschwefligsauren Natrons unterschweflige Säure frei machen, die sogleich in schweflige Säure und Schwefel zerfällt. Letzterer bleibt im Stoff und kann sich langsam bei Anwesenheit von Feuchtigkeit zu Schwefelsäure oxydieren und die Faser mürbe machen.

Nach Muspratt, Chemie VI, S. 1554 (1898 erschienen) ist dieser Vorwurf nur dann zutreffend, wenn man das Salz falsch anwendet; nur wenn der Bleichstoff im Holländer noch viel freie Säure enthält, kann diese Zersetzung eintreten.

Man soll das Antichlor nämlich nur verwenden, um die letzten, schwer durch Waschen zu beseitigenden Spuren von Chlor zu entfernen; grössere Mengen Chlor und freie Säure werden durch nichts leichter und billiger als durch Waschen mit reinem Wasser entfernt.

Erst wenn Lackmuspapier kaum rötlich, Jodkaliumstärkekleister schwach bläulich gefärbt wird, ist es Zeit, unterschwefligsaures Natrium oder eins der anderen Salze zuzusetzen. Kleine Mengen Antichlor lassen dann dasselbe erreichen wie grosse Mengen davon vor genügendem Auswaschen.

* D.R.-P. Nr. 34436.

** Wagner, Jahresbericht der chemischen Technologie 1861, S. 619.

Vor dem Zusatz des Antichlors wird der Waschprozess unterbrochen und nur die Bewegung des Stoffes erhalten. Es werden kleine Mengen Antichlor zugesetzt, und von Zeit zu Zeit wird mit Jodkaliumstärkekleister geprüft. Sobald dieser keine Reaktion mehr gibt, zeigt dies an, dass genug Antichlor zugeteilt ist, und dann wird wieder solange gewaschen, bis blaues Lackmuspapier nicht mehr gerötet wird.

Kolb hat Ammoniak als Antichlor empfohlen. Die Anwendung von Ammoniak hätte den Vorteil, dass sich keine freie Säure bildet, denn es entstehen als Produkte der Umsetzung:

$$3\,Ca\begin{matrix}O\,Cl\\Cl\end{matrix} + H_2O + 2\,NH_3 =$$

$$3\,CaCl_2 + N_2 + 6\,H_2O$$

Chlorcalcium, Stickstoff und Wasser. Die Reaktion verläuft aber sehr langsam und nur bei Ueberschuss an Ammoniak, welches den Aufenthalt in den Bleichlokalen sehr unangenehm macht; sie hat daher in der Praxis keine Bedeutung erlangt.

Bei Zellstoffen für billige Papiere scheut man — nicht zum Vorteil einer bleibenden Weisse derselben* — das gründliche Auswaschen und Behandeln mit Antichlor.

Wenn man als Antichlor Natriumthiosulfat anwendet, und es bleiben Reste davon zurück, so tritt ein Vergilben des Stoffes ein. Das Natriumbisulfat schadet weniger.

Hat man zur Bleiche Schwefelsäure angewendet, so wird der Rest davon durch eine meist reichlich bemessene Menge Schlämmkreide neutralisiert, es entsteht Gips neben dem Kreideüberschuss. Beide bleiben im Stoff bezw. im Papier.

Praxis des Bleichens.

Der Verfasser schrieb in der Papier-Zeitung im November 1877 aus seiner Praxis des Natron-Holzzellstoff-Bleichens:

Jeder ungebleicht bezogene Stoff muss zunächst im Bleichholländer vollständig aufgeschlagen werden, was am leichtesten bei feucht bezogenem vor sich

* Vergl. das S. 565, rechte Spalte, über Rückgehen der Weisse Gesagte.

Digitized by Google

geht, dann ist es sehr gut, den Stoff kräftig mit Waschtrommel zu waschen.

Hat nun der Fabrikant für jede Leere nur 3 bis 4 Stunden Zeit, so verschaffe er sich ganz klare Chlorkalklösung von 4 bis 5° Bé. (diese enthält per Liter ca. 55 Gramm resp. 70 Gramm 100° G. L. Chlorkalk), und lasse aus einem Messgefäss mit Hahnen oder aus einer neben dem Holländer aufgestellten Bütte mit einem Gummischlauch so viel dieses Chlorwassers langsam in den stark eingetragenen Bleichholländer fliessen, dass je nach gewünschter Weisse 20 bis 25 Gewichtsteile 100° Chlorkalk 100 Gewichtsteilen Stoff entsprechen.

Angenommen, wir haben eine 4° Bé. Chlorkalklösung, den Bleichholländer mit 60 kg trocken gedachter Holzzellulose stark betragen und erzielen nach der Erfahrung genügende Weisse mit 20 Gewt. Chlorkalk auf 100 Gewt. lufttr. gedachten Stoff, so hätte man die 12 kg Chlorkalk entsprechende Menge Chlorkalklösung, nämlich $\frac{12\,000}{55}$ = 218 Liter langsam (d. h. in $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunde) zufliessen zu lassen. Auch hierbei entstehen interessante Farbenwandlungen. Zunächst wird der Stoff entschieden dunkler, und aus dieser dunkleren Färbung entwickeln sich allmählich die lichteren Farbtöne. Der Praktiker hat sehr bald in diesen Farbenwandlungen ein sicheres Mittel für Beurteilung des Endresultates und kann noch zu rechter Zeit nach Bedürfnis Bleichlösung zu- oder abnehmen.

Soll der Stoff gleich verwendet werden, was am wenigsten anzuempfehlen ist, so kann man die Wirkung des Chlors mit 1 bis höchstens 2 Liter Kammersäure auf 100 kg lufttr. Stoff beschleunigen; auch ist Erwärmen des Stoffes auf 25—30° C unter Umständen von Vorteil.

Hat man dagegen eine genügende Anzahl Abtropfkästen und kann durch Schliessen des Bleichwasserabflussloches in diesen den Stoff einige Stunden mit dem Bleichwasser stehen lassen, so empfehle ich, keine Säure anzuwenden.

Beide Fälle so gehandhabter forcierter Bleiche verlangen unter allen Umständen ein tüchtiges Auswaschen der Bleichwässer, womöglich mit Antichlor, im ersten Falle mit Waschtrommel, im zweiten durch reichliches Uebespritzen im Abtropfkasten unter Abziehenlassen der Wässer. Man wird bei diesem Waschen ein geringes Rückgehen der Bleiche beobachten, doch ist ein weiteres Rückgehen oder gar Gelbwerden des Papiers nach so erfolgter gründlicher Auswaschung der Bleichwässer und des überschüssigen Chlors nicht zu befürchten.

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass auf diese Art viel Chlor verschwendet und verhältnismässig viel Zellulose zerstört wird und dass man doch nur mit 25 Gewichtsteilen Chlorkalk bei forcierter Bleiche die Weisse erzielt wie bei langsamer Bleiche mit etwa 15—18 Gewichtsteilen.

Wer an Chlorkalk sparen will, muss unbedingt zweimal bleichen, namentlich wenn an die Weisse des Stoffes höhere Ansprüche gestellt werden.

Auch hierbei kann man wieder zwei Wege einschlagen:

1. Man lasse die 12—15 Gewt. auf 100 Gewt. trockenged. Stoff entsprechende Menge Chlorkalklösung in 4° Bé. Stärke langsam zulaufen und ca. 6 Stunden im Holländer gehen, wasche die Bleichwässer möglichst vollkommen, am besten mit etwas Natronzusatz aus, nehme gleich darauf die zweite Bleiche mit 8—10 Gewt. vor und wasche, nachdem das Chlorkalkwasser weitere 2—3 Stunden gewirkt hat, am besten unter Zusatz von Antichlor aus; oder

2. man verwende wieder dieselben Quanten Chlorkalk, lasse aber, um Zeit bei den Bleichholländern zu gewinnen, nach zweistündigem Laufen in der ersten Bleiche den Stoff mit dem Bleichwasser etwa 6 Stunden im Abtropfkasten stehen, wasche wie oben im Abtropfkasten mit Natron enthaltendem Wasser und schaffe schliesslich für die zweite Bleiche den Stoff wieder in die Bleichholländer.

Ich habe auf meinen letzten mehrfachen Reisen von den Herren Papierfabrikanten erfahren, wie lästig, ja unmöglich den meisten derselben dieses langsame Bleichen wird, und es ist mir dabei klar geworden, dass zukünftig das Bestreben der Zellulose-Fabrikanten sein muss, auch fertig gebleichte Zellulose auf den Markt zu bringen, wie ja das beim Strohstoff seit dessen Herstellung fast ohne Ausnahme geschehen ist. Der Zellulose-Fabrikant kann bei Neuanlage von Fabriken oder Anbau von Bleichereien die Verhältnisse zu Grunde legen, die eine sparsame, vorzügliche Bleiche des Stoffes bedingt.

Um Missverständnissen und nutzlosen Federstreiten vorzubeugen, hebe ich besonders hervor, dass ich mir nicht einbilde, unumstösslich Richtiges in diesen Aufsätzen niedergeschrieben zu haben. Die Neuheit unserer Industrie lässt mich auf nachsichtige Beurteilung des Gesagten hoffen.

Gerade so, wie man in der Behandlung der Hadern beim Kochen und Bleichen sehr verschiedener Meinung ist und auf ganz verschiedene Art zu guten Resultaten kommt, so wird es auch bei der Holzzellulose sein.

Auf Grund der heutigen Fortschritte ist folgendes zu sagen:

Der für den normalen Bleichprozess gut gekochte, zerfaserte und gereinigte Zellstoff wird entweder in flüssigem Zustande in die Bleichholländer eingepumpt, oder er wird aus einem oberen Bottich mit Rührwerk oder aus einem Vorratskasten in verhältnismässig kurzer Zeit in die Holländer eingelassen.

Feuchte oder trockene Stoffbahnen oder Stoffpappen sollten in teilweise mit Wasser gefüllten Trögen eingeweicht werden, um sich leicht mit Wasser im Holländer verteilen zu lassen. Dicke, wenig feuchte, besonders aber trockene Stoffblätter wird man noch zweckmässig auf

Stoffreissern

in Flocken oder kleine Fetzen umwandeln

Digitized by Google

und diese in eine abgemessene Wassermenge der Tröge eintragen. Geeignete Stoffreisser werden von der Maschinenfabrik Germania in Chemnitz gebaut.

Das gleichmässige Verteilen des Faserstoffes zu Brei wird in Wasser durch mehrfaches Umtreiben im Troge bewirkt, ein Nachwaschen durch Zuführung von Frischwasser und Abwaschen mit der oder den Waschtrommeln ist bei noch unreinen Stoffen unbedingt notwendig. Jedenfalls muss auch bei rein gewaschenen Stoffen soviel Wasser mit Hilfe der Waschtrommeln abgehoben werden, dass die Chlorkalklösung im Troge Platz vorfindet.

Die Anwendung grosser Bleichholländer von 60 und mehr cbm Inhalt hat grosse Vorteile gegenüber kleineren von 5—10 cbm. Man erreicht durch Anwendung grosser Holländer, dass man grosse Mengen, 3 t Stoff und mehr, ganz gleichmässig gebleicht erhält und dass man die Bleichzeit lange ausdehnen kann.

Ein im Zellstoffbleichen sehr erfahrener Betriebsleiter verfügt über Bellmer-Holländer mit 60 cbm Fassungsraum. Er trägt 2800 kg (tr. ged.) Holzzellstoff (oder 3000 bis 3300 kg tr. ged. Strohstoff) ein und erwärmt den Holzzellstoff auf 35—40° C, den Strohzellstoff auf 40—45° C,; er gibt für Holzzellstoff 6000 l Chlorlösung von $3^1/_2$ —4° Bé zu, lässt den Stoff gehen, bis alles Chlor aufgezehrt ist, entfernt mit der Waschtrommel soviel Flüssigkeit, dass der Stoff kaum noch umgeht, lässt 3000 l Chlorlösung obiger Stärke und soviel warmes Wasser zu, dass der Stoff wieder ordentlich in Gang kommt und lässt so lange laufen, bis alles Chlor aufgebraucht ist. Meist erreicht er so eine gute Weisse; ist das nicht der Fall, so wird eine zweite Nachbleiche mit 1000 l Chlorkalklösung durchgeführt. Ein Zusatz von Säuren wird vermieden. Dauert der Bleichprozess zu lange, so setzt man Antichlor zu. Besser ist es aber nach Ansicht dieses Betriebsleiters, ohne Zusatz von Antichlor durchzukommen, da dieses die Weisse des Stoffes etwas zurückgehen lässt. Ebenso verliert man an Weisse beim nachträglichen Auswaschen des gebleichten Stoffes mit Wasser. Die Zellulose würde sich am besten weiss halten, wenn zunächst etwas Chlor darin bliebe, doch würde freies Chlor, wenn es nachträglich nicht ohne Schaden für die Faser aufgezehrt wird, dem Leimen und Färben des Papierstoffes Schaden bringen.

Man tut gut, Zellstoffpappen möglichst nass einzutragen, da sich trockener Stoff schwerer löst als nasser und es vorkommen kann, dass sich grössere feste Stücke in der Treibschnecke bilden und deren Tätigkeit hemmen; es ist auch gut, den Stoff möglichst weit von der Schnecke entfernt einzutragen, damit er Zeit hat, zu erweichen und sich zu lösen, ehe er in diese gelangt.

3000—3300 kg (trocken gedachten) Strohzellstoff wäscht man am besten längere Zeit mit warmem Wasser gründlich aus und hält 40—45° C Temperatur. Man wäscht nach Abstellen des Zulaufwassers noch solange, bis der Stoff ganz dick geworden ist. Für die die erste Bleiche nimmt man 12000 l Chlorkalklösung und verfährt im übrigen wie mit dem Holzzellstoff. Später gibt man noch 5500 l Chlorlösung und schliesslich zur Beschleunigung des Bleichprozesses einige Liter Salzsäure oder Schwefelsäure zu.

Die verwendete Chlorkalklösung enthält auf 1000 l 40 kg (110° engl.) Chlorkalk* und misst gewöhnlich $3^1/_2$—4° Bé.

Bei Holzzellstoff enthalten 9000 l Bleichlösung 360 kg Chlorkalk auf 2800 kg Stoff. Bei Strohstoff enthalten 17 500 l 700 kg Chlorkalk auf 3000—3300 kg Stoff. Man bleicht also Holzzellstoff mit 13,1 kg Chlorkalk auf 100 kg lufttr. Stoff, Strohstoff mit 20—22 kg Chlorkalk.

Zu wenig mit Natron-, Sulfat- und Sulfitlaugen gekochte Stoffe brauchen mehr Chlorkalk zur vollständigen Bleiche.

* Die Güte des Chlorkalkes und die Stärke der Lösungen sollte nach der Penot'schen Methode (s. diesen Abschnitt S. 128 129) untersucht werden; auch der Verbrauch der wirksamen Chlorverbindungen des Bleichholländerinhalts muss mehrfach mit kontrolliert werden.

Digitized by Google

Uebergare Kochungen brauchen auch, wenn sie (als Natronstoffe) grau oder (als Sulfitstoffe) braun aus dem Kocher kommen, manchmal weniger Chlorkalk zur vollständigen Bleiche, aber sie sind wegen geringer Festigkeit weniger wertvoll.

Muss der Stoff länger im Holländer verbleiben, als sonst üblich ist, so wird weder warmes Wasser noch Wärmdampf angewendet. Das Bleichen geht kalt nur langsam von statten. Schwer bleichende Stoffe, die bei einmaliger Bleiche unter grossem Bleichmaterialien-Aufwand z. B. mit 12—14000 l Chlorlösung weiss bleichen würden, kann man durch zweimalige Bleiche(erst 8000 l, dann auspressen, 3—4 Tage in Rollen oder als Pappen stehen lassen oder in Sickerkästen ablassen, nach einigen Tagen die Flüssigkeit abziehen und darauf den Stoff wieder in den Holländer pumpen, nachdem er mit starkem Wasserstrahl verdünnt ist, und endlich mit 2000 l nachbleichen) weisser bringen als mit einmaliger Bleiche. Das, was man an Zeit, Löhnen etc. mehr aufwendet, macht sich also in Chemikalienersparnis bezahlt, indem dadurch die höchste und dauernde Weisse erzielt wird, welche mit einmaliger Bleiche nie erreicht werden kann.

Diese günstigen Resultate (13 bezw. 20 kg Chlorkalk auf 100 kg Zellulose bezw. Strohstoff) sind übrigens nur in grossen Holländern, bei dickem Eintrag, 18—24 Stunden Zeitaufwand und etwas Alaunzusatz zum Fabrikationswasser von meinem Gewährsmann zu erzielen gewesen.

(Der Zusatz von Alaun oder schwefelsaurer Tonerde zum Wasser kostet etwa $2^1/_2$ Pfg. pro 100 kg gebleichten Stoff.)

Die vorstehend angeführten guten Erfolge der zu einer Feinpapierfabrik gehörigen Zellstofffabrik sind keineswegs überall zu erreichen; so bleicht sich Sulfitstoff aus finnischem Holze erst mit einer Lösung aus 20—22 kg Chlorkalk zu hoher Weisse. Selbstverständlich spielen die Einrichtungen, das Wasser und das Verfahren dabei auch eine wesentliche Rolle.

Bleichen mit Elektrolytlösungen.

Ueber den Bleichwert der Chlorkalk- gegenüber den Elektrolyt-Bleichlösungen liegen z. Zt. nur wenige zuverlässig nachgewiesene Angaben vor.

Es gibt Bleicher, die behaupten, dass 1 kg durch Titrierung nachgewiesenes Chlor in Bleichlösungen, aus Chlorkalk und durch Elektrolyse aus einer Kochsalzlösung hergestellt, gleich wirksam seien. Andere behaupten, 1 kg Chlorkalkchlor habe nur die Wirkung von $^3/_4$ kg Elektrolytchlor.*

Es ist noch abzuwarten, bezw. in grösseren Betrieben mehrseitig festzustellen, welche Behauptung richtig ist.

Wenn es sich herausstellen sollte, dass die letzte Behauptung für Lumpenstoffe zutrifft, so bleibt immer noch die Frage offen, ob dies auch bei Stroh- und Holzzellstoffen der Fall ist.

In dieser Richtung wurde jüngst von einem Zellstofftechniker in Schweden, Alb. Ahlin, der mehrere Jahre elektrolytisch im Grossbetriebe bleichte, mitgeteilt, dass für Holzzellstoff 1 kg Chlorkalkchlor in Lösung = 1 kg Elektrolytchlor zu rechnen sei.

Nimmt man den günstigen Fall an, dass vom Chlorkalk volle 90% des fakturierten

* Willy Ebert veröffentlicht im „Papier-Fabrikant" 1906 einen grösseren Vergleichsversuch:

Es wurden auf 100 kg bunte Baumwollhadern 150 l Chlorkalklösung (20 g l Chlor) genommen, also mit 3 kg wirksamem Chlor in $2^1/_2$—3 Stunden fertig gebleicht. $^3/_4$ Stunden nach Einlassen der Bleichlösung wurde stark verdünnte Schwefelsäure zugegeben und der Stoff nach $1^3/_4$—$2^1/_4$ Stunden in die Absitzkästen abgeleert, aus denen er bei Bedarf in den nächsten 8—14 Tagen verbraucht wurde.

Ungefähr dasselbe Bleichresultat wurde mit 225 l elektrolytisch hergestellter Natriumhypochloritlösung (11 g l Cl), also mit 2,475 kg Elektrolytchlor in gleicher Zeit und gleicher Methode, jedoch unter Verwendung nur des halben Säurezusatzes erreicht.

Der Chlorkalk liess 90% seines Chlorgehalts in die Lösung übergehen; für 3 kg in den Lösungen waren also $3^1/_3$ kg wirksames Chlor im Chlorkalk auf 100 kg Hadern nötig.

$3^1/_3$ kg Chlor im Chlorkalk entsprechen demnach 2,475 kg Elektrolytchlor. Verhältnis 100 : 74,25. Demnach entsprechen 100 kg Chlorkalkchlor 74,25 ~ 75 Elektrolytchlor.

Ebert glaubt, dass noch weniger Elektrolytchlor dieselbe Wirkung hätte erzielen lassen, wenn die Elektrolytlaugen stärker hergestellt worden wären.

Digitized by Google

Chlorgehaltes in die Bleichlösung übergeführt und nutzbar werden, so entspräche 1,11 kg Chlorkalk 1 kg Elektrolytchlor, Verhältnis 100:90, beide in fertiger Lösung angenommen.

Beachtenswert für die Praxis ist, dass die elektrolytisch hergestellten Hypochloritlösungen wenig haltbar sind und immer frisch verbraucht werden sollten, während die Chlorkalklösungen (nach dem S. 129, linke Spalte schon Mitgeteilten) bei Abschluss von Luft und Licht und bei gewöhnlicher Temperatur einige Wochen haltbar sind.

Von Bedeutung ist auch, dass bei der Bleiche mit elektrolytisch dargestellten Lösungen ohne darauffolgende gründliche Stoffwäsche Kochsalz im Bleichstoffe verbleibt, da ja $^2/_3$ der angewandten Kochsalzmengen unzersetzt in die Bleichlaugen kommen. Kochsalz beeinträchtigt aber in vielen Fällen die Härte, den Griff und die Leimfestigkeit der Papiere.

Demgegenüber stehen die Vorteile der Möglichkeit leichter gründlicher Auswaschung der Kochsalzrückstände und sich ergebende unschädliche Abwässer.

Nachtrag.

W. Ebert verwirft neuerdings in einem im Pfaff'schen Papier-Kalender 1907, S. 51 bis 66 veröffentlichten Artikel die Elektrolyseure mit Kohlen- oder Graphit-Elektroden bei anstrengendem Betriebe in Zellstoff- und Papierfabriken ganz, weil, wie er sagt, die Kohle-Elektroden* während des elektrolytischen Prozesses chemisch und mechanisch sehr stark angegriffen würden, so dass sie bei 24stündigem Betriebe nach einem halben Jahre schon durch neue Kohlen ersetzt werden müssten, ausserdem steige im Betriebe der innere Widerstand des Elektrodenmaterials allmählich mit ihrer Abnutzung. Eine annähernd gleichbleibende Chlorproduktion könne dann nur durch höheren Kraft- und Salzaufwand erreicht werden, und die zuerst erzielte Wirtschaftlichkeit des elektrolytischen Bleichverfahrens werde dadurch aufgehoben.

Ebert tritt im weiteren für die Dr. Kellnerschen Elektrolyseure mit einpoliger Schaltung und Platiniridium-Elektroden ein, die oben S. 539/43 näher beschrieben sind und von der Firma Siemens & Halske unter Garantien geliefert werden, indem die Abnehmer dieser Elektrolyseure jedes Risikos enthoben seien. Es stehe nichts im Wege, Bleichflüssigkeiten bis über 10°Bé zu erzeugen.

Zu den Vorteilen billigerer Herstellung,

* Er meint jedenfalls die Kohle-Elektroden zweipoliger (bipolarer) Schaltung, während die nach den S. 554 abgedruckten Zeugnissen seit Jahren bestens bewährten Schuckert-Elektrolyseure (nur der negative Pol ist Kohle) von dem Vorwurf doch auszuschliessen sind!

Bei Elektrolyseuren, welche sich zur Herstellung von Bleichlösungen aus Kochsalzlaugen bewährt haben, unterscheidet man einpolige (monopolare) und zweipolige (bipolare) Schaltung.

Der Unterschied zwischen beiden Schaltungen ist durch Prinzipskizzen Fig. 269, Fig. 271 (einpolig) und Fig. 270 (zweipolig) verdeutlicht.

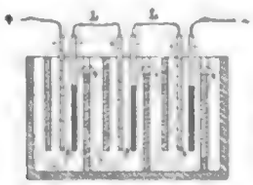


Fig. 269.
Einpolige Schaltung.

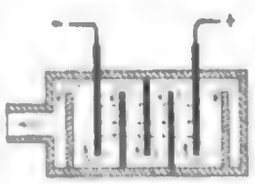


Fig. 270.
Zweipolige Schaltung.

Fig. 271.
Einpolige Schaltung.

Bei der einpoligen Schaltung wirkt jede Elektrode entweder als Anode oder als Kathode; die Kathode der einen Zelle muss immer mit der Anode der nächsten Zelle leitend verbunden werden. Die Elektroden können in diesem Falle aus verschiedenem Material (Kohle und Platiniridium) bestehen, und die Verbindung L Fig. 269, oder der Kontakt bringt Schwierigkeiten in der Konstruktion, die aber wie beim Schuckert'schen Elektrolyseur überwunden sind.

Bei der von Siemens & Halske ausgeführten einpoligen Dr. K. Kellner-Schaltung Fig. 271 bestehen die Elektroden aus einem Stück gleichen Materials. Die Anode der ersten Zelle und die Kathode der nächsten bilden ein einziges Gewebe aus Platiniridiumdraht.

Bei der zweipoligen Schaltung ist ein und dieselbe Elektrode sowohl Träger der Anode als auch Träger der Kathode (s. S. 535, r. Sp. oben). Jede Elektrode wirkt also auf einer Seite positiv, auf der anderen negativ.

Bei zweipoliger Schaltung Fig. 270 ist kein Kontakt nötig.

Digitized by Google

schnellerer Bleichwirkung, Kalkfreiheit der Lauge, geringeren Bleich-Faserverlustes, Fortfalls von Gerüchen in den Bleichlokalen, unschädlicher Abwässer, sollen nach Druckschrift (1905) No. 131 von Siemens & Halske A.-G., Wernerwerk in Berlin noch folgende durchschnittliche Ersparnisse an wirksamem Chlor treten:

Nadelholz-Zellulose	12—20	pCt.
Strohstoff	8—20	„
Leinenhadern	15—25	„
Baumwollhadern	15—35	„

Diese Ersparnisse sind aber bis jetzt nicht im Grossbetriebe nachgewiesen und daher nicht allgemein anerkannt.

Als belehrend für den Praktiker sei eine in Hartlebens Verlag 1906 erschienene Schrift von L. Wagner »Elektrische Bleicherei« erwähnt, die besonders für die Dr. Schoop'schen Apparate eintritt, bezüglich der anderen Systeme aber allerlei Irrtümer enthält.

Schliesslich sei nochmals hervorgehoben, dass Verfasser nicht auf Grund eigener praktischer Erfahrung urteilen kann, er hat sich aber durch persönliche Orientierung bei den Firmen Siemens & Halske in Berlin, sowie Schuckert & Co. in Nürnberg Einblick in die Herstellung der Elektrolyt-Bleichlaugen verschafft. Die ihm bei dieser Gelegenheit in Konstruktion und Wirkung bekannt gewordenen Elektrolyseure hält er für durchaus dauerhaft und leistungsfähig. Der gute Ruf genannter Firmen verbürgt ihm die Erfüllung der von denselben eingegangenen Garantien vollkommen. Die Mahnungen zur Vorsicht und den Vorwurf, dass die Elektrolytbleiche noch nicht so weit entwickelt sei, dass sie empfohlen werden könne, weist er, damit nicht übereinstimmend und dankend ab, dass die genannten Firmen ja bereits durch Zeugnisse den zufriedenstellenden wirtschaftlichen Betrieb in Zellulosefabriken mit billiger Kraft und preiswertem Salz nachgewiesen haben oder jederzeit nachweisen können. Selbst die Elektrolyseure mit Kohlenelektroden haben sich nach dem S. 550 l. Spalte unten gegebenen Briefauszügen für Hadernstoffbleichen gut bewährt; freilich dürfte es hier wie überall in der Industrie gehen: „Zum vorteilhaften Arbeiten gehören nicht nur günstige Faktoren und die Einrichtungen, sondern auch die sachkundige, aufmerksame Handhabung derselben."

Chlor-Soda-Verfahren.

Herr Ingenieur L. J. Dorenfeldt hielt auf der Hauptversammlung des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker in Berlin am 22. Nov. 1906 einen beachtenswerten Vortrag über »Die Elektrolyse im Dienste der Papierstoffbleiche«; er empfiehlt für grössere Betriebe, die über 700 t Chlorkalk im Jahre bedürfen, mit aller Bestimmtheit das Chlor- und Sodaverfahren. Bei diesem Verfahren werden die elektrolytischen Zersetzungsstoffe des Kochsalzes: Chlor und Natron getrennt aufgefangen und verwertet. Die amerikanischen Papierstoff-Fabriken bedienen sich ausschliesslich dieses Verfahrens, nachdem S. D. Warren & Co. in Forest paper mill in den 90er Jahren des vorigen Jahrhunderts in Cumberland mills eine Carmichael'sche Chlor-Soda-Anlage vorteilbringend in Betrieb gebracht hatte und noch heute ausübt.

Das Verfahren kommt natürlich den Natronzellstoff-Fabriken besonders zu gute, da sie mit demselben nicht nur die zum Bleichen, sondern auch die zum Kochen erforderlichen Chemikalien gewinnen können.

Für Ausübung des Verfahrens in Zellstofffabriken hält Dorenfeldt nur das Diaphragma-Verfahren mit Hargreaves-Bird-Zellen für tauglich; freilich erzeuge dasselbe statt Aetznatron kohlensaures Natron, aber in allen Natron-Zellstoff-Fabriken habe man ja so wie so Kaustizierungs-Einrichtungen, so dass die eigene Kaustizierung der gewonnenen Soda nur Unbedeutendes für den Kalkaufwand koste. Zu dieser Ueberzeugung ist auch eine bedeutende Zellstoff- und Papierfabrik der Vereinigten Staaten gekommen, welche 12—1300 t Chlorkalk und 4—5000 t Soda in ihren ausgedehnten Fabriken jährlich verbrauche; sie akzeptierte 1906 das Hargreaves-Bird-Verfahren und baute eine

Digitized by Google

16zelligeVersuchsanlage, welche 1000—1100 t Chlorkalk jährlich ersetzt. Man ist nach sehr scharfer Prüfung zum Bau weiterer Zellen geschritten. In einer europäischen Sulfitfabrik kommt ebenfalls eine solche 16zellige Anlage 1907 in Betrieb.

Ueber die bereits 1892 von Cross & Bevan aufgestellte, von Lunge im 3. Teil seines Handbuches aufgenommene Berechnung der Kosten der Elektrolyse stellt Dorenfeldt die Betriebskosten einer Hargreaves-Bird-Chlorkalkanlage für die Papierstoff-Fabrikation fest:

Betriebskosten der Herstellung von 1000 t 35—37 pCt Chlorkalk und 550 t Soda.

700 t Salz zu 15 M	10500 M
500 t Kalk « 20 «	10000 «
600 t Kohle 8facher Verdampfung zu 15 M	9000 «
200 elektr. PS für die Zellen bei 1 Pfennig Kosten pro KW-Stunde	
20 elektr. PS als 10% Zuschlag	
30 elektr. PS Nebenapparate, zusammen	
250 elektr. PS zu 80 M	20000 «
Löhne	8000 «
Reparaturen	6500 «
Zinsen und Abschreibungen 15% von 90000 M ganze Anlagekosten	13500 «
Zusammen	77500 M ~ **78000 M.**

Bei 2 Pfennig pro KW Stunde 98000 M Gesamtausgaben.

Die gewonnenen 1000 t in gebrauchsfertigem Zustande sind = 1100 t zu kaufendem Chlorkalk von 35—37% Chlorgehalt zu rechnen. Den Chlorkalk zu 10 M pro 100 kg:

110000 M Wert; dazu sind noch 550 t Soda, 100 kg zu 7 M

38500 M Wert (für eine Natronzellstofffabrik) zu addieren, dies ergibt

148500 M Wert, Gewinn 70500, bezw. 50500 M, somit kommen 100 kg Chlorkalkersatz einer Natronzellstoff-Fabrik

auf $\frac{78000-38500}{1100} = \frac{39500}{1100} = 3$ M 60 Pfg.

bezw. $\frac{98000-38500}{1100} = \frac{59500}{1100} = 5$ M 40 Pfg.

zu stehen.

In Sulfitfabriken könnte man bei Anwendung des Drewsen'schen Natrium-Bisulfitverfahrens die nebenbei gewonnene Soda statt des Kalkes eintreten lassen und käme bei sich voraussichtlich ergebender Chlorkalkersparnis von 20% zum Bleichen bei 1 Pfg. pro KW-Stunde für 100 kg Chlorkalkersatz auf 4 M 70 Pfg., bei 2 Pfg. pro KW Stunde für 100 kg Chlorkalkersatz auf 6 M 50 Pfg.

Man könnte aber auch die Sodalauge zur Gewinnung von Kristallsoda verwerten und käme in diesem Falle für 100 kg Chlorkalkersatz auf einen Selbstkostenpreis (bei 2 Pfg. pro KW Stunde) von 7 M.

Dorenfeldt betont, dass diese günstigen Berechnungen nur für Verbraucher von über 700 t Chlorkalk im Jahre zutreffen, für Fabriken mit kleinerem Bedarf empfiehlt er das elektrolytische Hypochloritverfahren, welches oben S. 534 etc. besprochen ist.

Er bekräftigt seinen schon 1903 in der Papier-Zeitung für grössere Fabriken ausgesprochenen Satz: »Das elektrolytische Verfahren zur Erzeugung von Bleichflüssigkeit kann nur dort die Konkurrenz mit dem Chlor-Soda-Verfahren aufnehmen, wo Kochsalz, z. B. als Salzsole, äusserst billig ist oder wo die elektrolytisch erzeugte Soda keinen grösseren Wert als gebrannter Kalk hat.«

Diese Darlegungen würden, wenn das Gesagte zutrifft, dem in Deutschland sehr zurückgetretenen Natron-Zellstoff-Verfahren auch bei uns eine neue, vorteilverheissende Zukunft eröffnen.

Bleichen mit Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2). Das Bleichen der Zellstoffe und Lumpenstoffe mit Wasserstoffsuperoxyd wird neuerdings von in der Herstellung und Anwendung dieses Chemikals* erfahrenen Chemikern empfohlen. Ein mit Wasserstoff-

* Vorläufig ist H_2O_2 in der Strohbleich-, Seiden- und Wollindustrie mit grossen Erfolgen eingeführt.

Digitized by Google

superoxyd gebleichter Papierstoff soll weder an Gewicht verlieren, noch den Nachteil des Vergilbens zeigen.

Man vergleicht die Wirkung dieser Bleichart mit der der Rasenbleiche, die, nach Jahrhunderte alten schneeweiss gebliebenen Papieren zu urteilen, allerdings eine eminent dauerhafte Weisse zu erzielen gestattete.

Man erklärt sich die Wirksamkeit der Rasenbleiche als einen Oxydationsprozess der wasserstoffhaltigen Farbstoffe der Zeuge. Den nötigen Sauerstoff liefern die Tausende von Gräserchen des Rasens durch Ausatmung von Sauerstoff im Sonnenlicht.

Eine Papierfabrik soll nach Mitteilung der Firma Mülhauser Wasserstoff-Superoxyd-Fabrikation Orloff Hansen in Mülhausen (Els.) trotz höheren Preises des Wasserstoffsuperoxyds gegenüber Chlorkalklösung beim Bleichen von Lumpen besondere Vorteile gefunden haben.

Luft-Trocknen der Zellstoffe.

Das Trocknen der gebleichten Zellstoffe wird in Deutschland, soweit dem Verfasser bekannt ist, auch auf Zylindertrockenapparaten bewirkt, wie dies bereits für ungebleichten Stoff S. 514—520 beschrieben ist.

Die grossen Strohstofffabriken bedienen sich dieser Trockenart ausschliesslich, und zwar hat es für diesen Stoff seine Berechtigung, da der Strohstoff einen schmierigen Charakter hat und eine andere Trocknungsart Schwierigkeiten bieten dürfte.

Die Strohzellen sind auch den höheren Erwärmungen gegenüber chemisch beständiger, so dass eine Einbusse hinsichtlich der Faserqualität und Weisse weniger zu befürchten sein dürfte.

Die Widerstandsfähigkeit der Holzzellstoffe bei höheren Erwärmungen ist nach neueren Forschungen durchaus nicht so gross, wie bisher in der Praxis angenommen wurde.

Dr. Hans Hofmann hat hierüber eingehende Versuche angestellt;* er weist an Hand von Versuchen nach, dass bei Temperaturen oberhalb 90°C eine teilweise Zersetzung des Sulfit-Holzzellstoffes eintritt.

* Doktordissertation Göttingen 1906. Dieterich'sche Universitätsbuchdruckerei.

Erfahrungsgemäss findet auch ein Zurückgehen der Weisse von gebleichten Zellstoffen auf Trockenzylindern, sowie eine Schwächung der Festigkeits-Eigenschaften aller Holzzellstoffe statt.

Um die Eigenschaften der Fasern und die Weisse zu schonen, sind in neuerer Zeit mit Erfolg für die Lumpen-Stoffe Lufttrockeneinrichtungen eingeführt. Verfasser hat bereits im Abschnitt III A »Holzschliff« Seite 170—201 Ausführliches über die Theorie und Praxis mitgeteilt, worauf zunächst verwiesen sein mag.

Die durch solche Trocknereien wahrscheinlich erzielbaren und erstrebten Vorteile wären Erhaltung von Stoff-Quantität und Qualität, letztere besonders der Festigkeit und Weisse wegen.

Den Papier- und Pappenfabrikanten ist ja zur Genüge bekannt, dass durch Lufttrocknen viel festere, zähere Ware bei Erhaltung der beabsichtigten Stofffarbe erzielt wird.

Freilich stehen diesen unschätzbaren Vorteilen auch Nachteile gegenüber, die nicht verschwiegen werden sollen und die vorerst das Nachfolgende als anregende Vorschläge bezeichnen lassen.

Nachteile: Die herzustellenden Stoff-Pappen in Stärken von 300 bis 400 g/qm müssen in etwa 50 bis 55 % luftr. ausgepresstem Zustande auf der Langsiebmaschine längs und quer in passendes Format — etwa 70×100 cm geteilt werden.

Alsdann ist Transport der Pappen nach dem Trockenraume notwendig; es folgt das Aufhängen der nassen und Abnehmen der getrockneten Pappen durch Handarbeit, ferner die Arbeit des Pressens und Packens der Ballen.

Alle diese Arbeiten müssen unter Beobachtung grösster Reinlichkeit vor sich gehen.

Handhabung der Lufttrocknung. Das Formatteilen der nassen Pappen ist durch Umwickeln von Filzstreifen um die letzte Schaumlatte und Anordnung je eines Spritzrohres hinter der Schaumlatte leicht zu bewirken. Die Querteilung erfolgt hinter

Digitized by Google

der letzten Presse durch einen Querschneider mit rotierenden Messern.

Der Transport geschieht wegen Aufrechterhaltung der Sauberkeit in geschlossenen Kastenwagen bis zur Aufhängestelle im Trockengebäude.

Als gut und zweckentsprechend haben sich nicht nur für Pappen, sondern auch für Holzstoffe und Lumpenhalbstoffe Kanaltrockenanlagen bewährt. Das scheinbar umständliche und kostspielige Aufhängen der Pappen geschieht durch Jungen oder Mädchen bei passenden Einrichtungen in verhältnismässig kurzer Zeit.

Damit die Trockenkanäle völlig ausgenützt werden, sind einige Wagen zur Reserve mit Pappen zu behängen, welche sofort einzufahren sind, sobald trockene Ware dem Kanale entnommen wird. Hierdurch wird vermieden, dass die Trockenluft ungesättigt entweicht; auch ist es für die Trocknung günstig, wenn die Pappen einige Zeit der Luft ausserhalb der Kanäle ausgesetzt sind und bereits vorher abdunsten.

Die Kanäle werden vorn und hinten durch entsprechende Türen abgeschlossen.

Die abgenommenen trockenen Pappen müssen dann auf ihre Reinheit sortiert werden, und da die Stoffpappen naturgemäss etwas wellig herauskommen, werden sie in Stösse geschichtet und schliesslich wie von Trockenzylindern kommende Pappen gepresst und verpackt.

Es hat sich nun als vorteilhaft und praktisch herausgestellt, dass die in den Kanälen benötigte Trockenluft durch Kaloriferen nicht über etwa 50°C erhitzt wird. Ferner hat sich bewährt, dass in den Kalorifer in entsprechenden Mengen frische, jedenfalls staubfreie Luft eingeblasen wird.

Man hat Feuerkaloriferen sowie solche für direkten Kesseldampf (Frischdampf) und solche, die mit Maschinen-Abdampf geheizt sind, angewendet.

Feuerkaloriferen haben sich weniger bewährt wegen der Unsicherheit der entstehenden Trockenlufttemperatur und wegen nicht ausgeschlossener Feuersgefahr. Es ist auch beobachtet worden, dass auf die hocherhitzten Rohre sich organische Stoffe aus der Luft festsetzen, verbrennen und so einen den Stoffen schädlichen Staub erzeugen.

Die Verwendung von Frischdampf führt zu sehr guten Resultaten, und der Dampfverbrauch ist mehrfach genau festgestellt worden.

Nach vorliegenden Betriebsresultaten braucht man zum Trocknen von Holzstoffpappen mit einem Feuchtigkeitsgehalt von ca. 55% für 100 kg lftr. Pappen etwa 180 bis 200 kg Frischdampf von 2 at Ueberdruck.

Viel wirtschaftlicher hat sich das Trocknen mit Abdampf erwiesen, sofern der Dampf von einer Auspuffmaschine zur Verfügung steht oder der Dampf zwischen Dampfzylinder und Kondensator erst durch den Kalorifer geleitet wird.

Der Kalorifer kann dann einfach als integrierender Teil der Kondensation betrachtet werden. Die Dampfwärme, die früher mit dem Einspritzwasser der Kondensation verloren ging, wird auf diese Weise rationell für den Trockenzweck nutzbar gemacht.

Die sonst nutzlos verlorene Wärme selbst einer Mehrfach-Expansions-Kondensations-Dampfmaschine ist nämlich das Vielfache von derjenigen Wärme, welche sich in unseren Dampfmaschinen in mechanische Arbeit umsetzt.

Aus diesem Grunde erscheint es auch durchaus rationell, die Dampfmaschine, wo es sonst nicht notwendig wäre, reichlich gross in ihren Abmessungen und ihrer Steuerungsart zu wählen, um für das Trocknen genügend Abdampf zu haben.

Kanaltrocken-Anlage für gebleichten Zellstoff.

Es sei zunächst als Beispiel eine Reform-Kanal-Trockenanlage besprochen, wie sie dem Verfasser von der Eisengiesserei & Maschinenfabrik Aktien-Gesellschaft Bautzen in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt worden ist.

Auf Seite 576, Tafel 274 und Figur 275 ist eine von genannter Firma mehr-

Digitized by Google

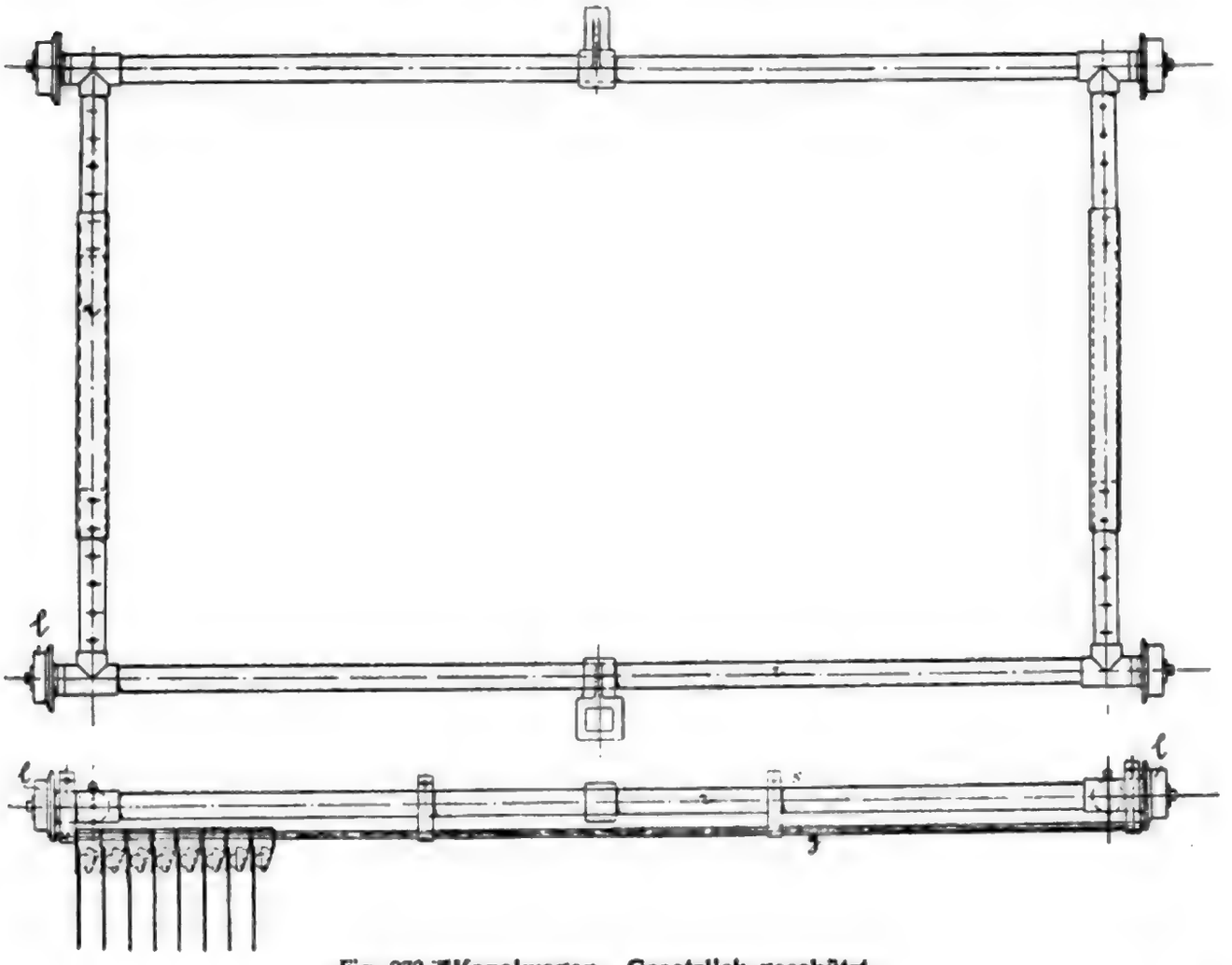


Fig. 272. Kanalwagen. Gesetzlich geschützt.

fach ausgeführte, praktisch bewährte Anlage dargestellt und beschrieben, welche in 24 Stunden etwa 5000 kg Pappen (trocken gedacht) trocken bringt.

Die Pappen kommen, wie üblich, mit $33^1/_3\%$ Trockengehalt von der Pappenmaschine und werden auf hydraulichen Pressen weiter auf etwa 50% entwässert.

Für 5000 kg sind 4 Kanäle je 24 m lang, 2 m l. breit, 1,55 l. hoch, ein Dampfkalorifer mit Ventilator in dem Trockenhause und ein gemauerter Abzugskamin nötig.

Um eine grosse Leistung zu erzielen, ist darauf zu sehen, dass in den Kanälen eine grosse Anzahl von Pappen zum Aufhängen gelangt. Diese Möglichkeit ist gegeben bei Anwendung der gesetzlich geschützten, in Fig. 272 vorgeführten Pappenklammern, mittels welcher Art 40—45 Stück Pappen pro Wagen aufgehängt werden können. Diese Klammer weist eine geringe Pappenentfernung auf und ermöglicht dadurch einen ziemlich dichten Behang im Wagen.

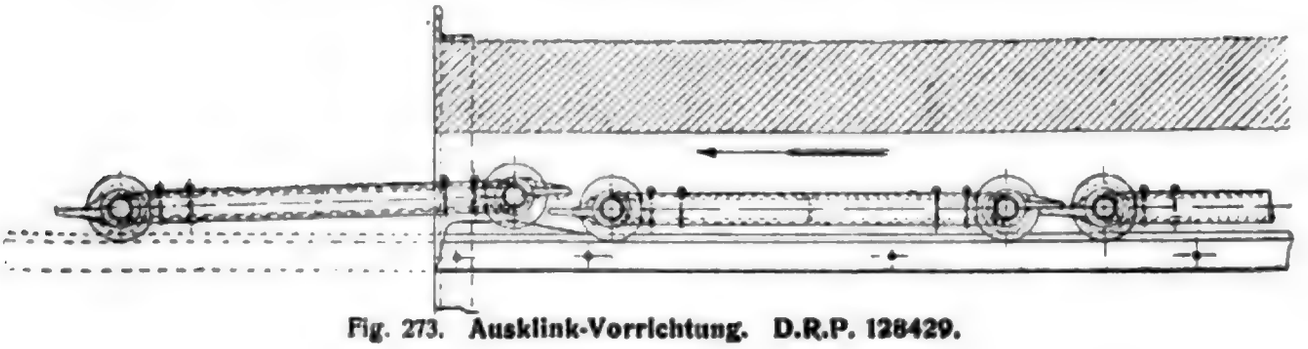
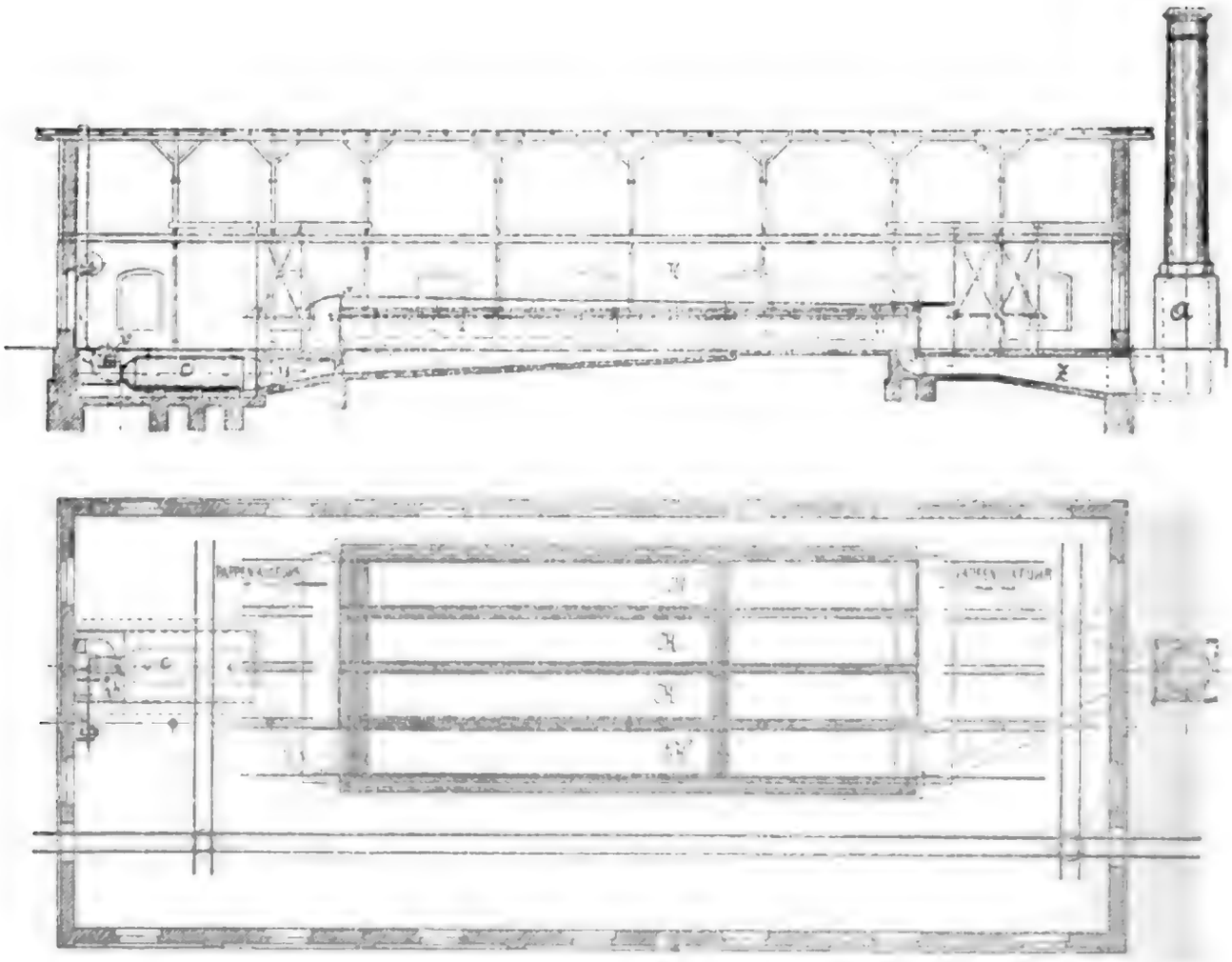


Fig. 273. Ausklink-Vorrichtung. D.R.P. 128429.

Digitized by Google



Taf. 274. Bautzener Reform-Kanal-Trocken-Anlage. Fig. 1 (oben) Längsschnitt, Fig. 2 (unten) Grundriss.

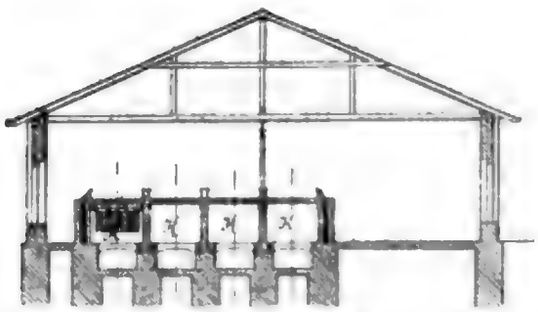


Fig. 275. Querschnitt.

Durch Beschicken der Kanäle mit einer grossen Anzahl von Pappen wird erreicht, dass die Beheizung eine möglichst milde und somit durchgreifende sein kann; die Pappen können daher bei gleicher Leistung doppelt so lange hängen, als dies bei Wagen mit halb soviel Behang möglich ist. Dass das Trockenresultat hierdurch ein wesentlich günstigeres und — was dasselbe ist — die Kanäle leistungsfähiger werden, liegt auf der Hand.

Erklärung zu Tafel 274:

A. Abzugskamin.
K. Vier gemauerte Trockenkanäle.
v. Ventilator zum Einblasen frischer Luft in den
c. Kalorifer.
y. Verteilungskanal für die Warmluft.
z. Abzugskanal nach dem Kamin.
Einfuhr für nasse Pappen rechts mit Wagen-Hängeschienen,
Ausfuhr für trockene Pappen links mit Hängeschienen.
x. Geneigter Schienenweg für selbsttätigen Rücklauf der Pappenwagen nach der Einfuhrstelle.
t. Ausklink-Vorrichtung zum selbsttätigen Aushaken der letzten Wagen. D. R. P. No. 128429 (Fig. 273).

Die angewendeten Klammern S. 575, Fig. 272 unten, sind aus Eisenblech aus einem Stück gestanzt, verzinkt und mit Klammerkugel bezw. Klemmrolle aus Stein ausgerüstet; diese Klammern sind praktisch erprobt und haben in Fachkreisen guten Anklang gefunden.

Digitized by Google

Um aber auch das Schwinden einer jeden einzelnen Pappe zu ermöglichen, sind diese Klammern auf Gasröhrchen drehbar gelagert, und somit ist auch diesem nicht zu unterschätzenden Faktor in der Pappentrocknerei Rechnung getragen.

Die Kanalwagen werden aus Stahlrohr gebaut, sind infolgedessen sehr leicht transportabel, dabei aber äusserst stabil und für die verschiedenen Formate verstellbar. Die Wagen bilden im Kanale eine dichte Kette, kuppeln sich nach Fig. 273, S. 575 beim Verlassen des Kanals selbsttätig voneinander los und werden hierauf, nachdem die trockenen Pappen abgenommen sind, über dem Kanal wieder zurückgestossen zur Pappeneinführseite, um von neuem mit Pappen behangen zu werden. Die ganze Bedienung und Handhabung wird als eine so einfache geschildert, dass für eine Leistung von 5000 kg pro Schicht 3 junge Leute genügen, um mit dem Einhängen und Abnehmen der Pappen fertig zu werden, wobei den Leuten sogar noch Zeit genug bleibt, um die nassen Pappen von den Pressen herbeizuholen.

Die oben genannte Firma macht für eine Reform-Trockenanlage mit einer Leistung von 13000 kg lufttr. Zellstoff in 24 Stunden bei 55 % Trockengehalt der zu trocknenden Blätter, im Formate 700 und 1000, bei 300 bis 450 g Gewicht der einzelnen Bogen folgende Angaben:

„Zur Einrichtung sind 8 Kanäle von je 30 m lichter Länge, 2 m lichter Breite und 1,5 m lichter Höhe erforderlich. Auf langen Eisengestellen werden stets mehrere Wagen mit Bogen behangen. Je nach Stärke der Bogen sind in jede Klammer ein oder mehrere Stück einzuhängen.“ Sind nun Wagen mit trockenen Bogen den Kanälen entnommen, so müssen sofort wieder Wagen mit feuchten Bogen eingefahren werden. Die Laufschienen in den Kanälen erhalten nach der Ausfuhrseite zu reichlich Gefälle. Die Verschlüsse an den Kanalenden können durch Schiebetüren, Schlagtüren oder Rolläden bewirkt werden. Jeder Kanal erhält einen Luftschieber, um die Menge der einströmenden Luft beliebig regulieren zu können. Fast bis zur halben Kanallänge ist ein Luftkanal ausgeschachtet, querliegende Holzplatten, die durch bestimmte Abstände voneinander Spalten für die Warmluft bilden, reichen bis an das Ende des Luftkanales. Es kann also nach und nach warme Luft dem Trockengute zugeführt werden, wodurch zu grosse Erhitzung der vordersten Bogen vermieden wird. Die Trockenluft wird von 2 Niederdruck-Ventilatoren eigener Bauart geliefert, und zwar sind in einer Minute 800 cbm Luft nötig. Die Ventilatoren haben Ringschmierlager mit innerer Abdichtung, feste und lose Riemenscheibe und Riemenausrückung. Die Aufstellung erfolgt am besten gerade vor dem Kalorifer, kann aber auch an anderer geeigneter Stelle erfolgen. Der Kraftverbrauch beträgt 10 PS und die Umdrehungszahl der Welle etwa 500—600 pro Minute.

Die Erwärmung erfolgt in schmiedeisernen Kaloriferen (Lufterhitzern) von je 200 qm Heizfläche auf höchstens 55° C; der Kalorifer wird mit Frischdampf von 2—3 Atm. geheizt. Das abgeschiedene Kondenswasser kann sofort wieder zur Kesselspeisung benützt werden, weil es nicht durch Oel etc. verunreinigt ist. Jeder Kalorifer enthält einen schmiedeisernen zweiteiligen Verkleidungsmantel, Dampfein- und Auslassventile nebst Manometer und Kondenstopf. An Frischdampf von 2 Atm. sind stündl. 900 kg erforderlich. Die mit Wasserdunst gesättigte Luft entweicht durch einen weiten, niedrigen Schlot ins Freie.

Der Preis der Gesamtanlage, bestehend aus Laufschienen und Gestellen in den Kanälen, an der Ein- und Ausfuhrstelle Rücklaufschienen, Beschlägen zu den Türen und Regulierschiebern, Wagen, verstellbar oder fest, mit Klammern, Klemmrollen aus Holz oder Kunststein, Kalorifer mit Armatur und Ventilator, stellt sich auf etwa M. 35000.— ohne die Baukosten für Gebäude, Kanäle und Fundamente.

Das Aufhängen kann von 8 jungen

Leuten und das Abnehmen von 4 jungen Leuten bewirkt werden.

Kalkulation der Trockenkosten mit Frischdampf.

10% Zinsen und Abschreibung für M 35000 (Eisenteile, Kalorifer und Ventilator)	M 3500.—
3% Zinsen und Abschreibung auf M 20000 Gebäude und Kanäle	„ 600.—
Dampfkosten M 2.00 per 1000 kg Dampf	„ 14400.—
Bedienung: in jeder Schicht 12 junge Leute oder Mädchen à M 2.00	„ 14400.—
Ventilatorbetrieb für jede Pferdekraftstunde 4 Pfg. .	„ 3000.—
Licht, Reparaturen, Oel, Riemen etc.	„ 1000.—
	M 36900.—

In 300 Arbeitstagen werden produziert
13000 × 3000 = 3900000 kg
100 kg kosten also zu trocknen M 0.95.

In vorstehender Kostenberechnung, die sich nach den jeweiligen Umständen ändert, sind die Kosten für Löhne besonders hoch angenommen; geübte Arbeiter können die Arbeit des Aufhängens und Abnehmens der Bogen auch in kürzerer Zeit bewirken, sodass eine Ersparnis an Leuten sicher noch möglich ist.

Ueber die Erfahrungen mit Abdampf hoffen wir in einem besonderen Nachtrage sprechen zu können, da Abdampf-Versuche zur Zeit noch nicht abgeschlossen sind. Derartige ausgeführte Abdampf-Anlagen lassen aber jetzt schon erkennen, dass es am ratsamsten ist, hochgespannten Dampf erst in der Maschine arbeiten zu lassen und nachher die latente Wärme des Dampfes zur Lufterhitzung zu benützen.

Es ist selbstverständlich, dass von den vielen Möglichkeiten seitens der mitteilenden Firma bestimmte Verhältnisse zu Grunde gelegt sind. Die Dampfkosten, Löhne und Pferdekraftstunden werden natürlich den jeweiligen Verhältnissen entsprechend anders eingesetzt werden müssen.

Ueber Dampf-Selbstkosten war im Wochenblatt für Papierfabrikation, Jg. 1904 S. 1619, für 1 t Dampf = 1000 kg in Sachsen M 2,05, am Rhein M 2,31 gefunden worden; an zum Kohlenbezug günstig gelegenen Stellen kann man mit M 2 und darunter auskommen. An anderen Stellen muss man M 2,50 und mehr rechnen.

Um die Ausführung von Pappenklammern und Kanaltrocken-Anlagen hat sich auch seit etwa 15 Jahren der Ingenieur und Holzpappenfabrikant F. Krüger in Stolpen (Sachsen) verdient gemacht. Er sandte dem Verfasser ein Muster seiner kleinsten Pappenklammern, welche die dichte Aufhängung der Einzelstoffblätter von 39½ cm, also in 2 m breiten Trockenkanälen auf 1,8 m Breite 45 Blätter zu hängen gestatten.

Fig. 276. **P. Krügers Pappenklammer** Nr. 3a.

Die Ausführung in verzinktem Eisenblech und U förmiger Eisenschiene mit zylindrischen Klemmröllchen aus einer Kunststeinmasse erscheint sehr solid und zweckmässig.

Es ist Sache der Praktiker, die zweckmässigste Weite für Zellstoffblätter oder Blattlagen auszuprobieren. Hervorzuheben ist, dass die Klemmweite der abgebildeten kleinsten Pappenklammer 10 mm beträgt.

Krüger bezieht sich bezüglich des gesetzlichen Schutzes für seine Patentklammern auf die Gebrauchsmuster-Nummern 194820, 190569, 252350 in Verbindung mit 239261, für seine verstellbaren Kanalwagen auf Nr. 151721.

Abdampf von Dampfmaschinen.

Wenn die Möglichkeit gegeben ist, den abgehenden Dampf einer hinreichend grossen Auspuff-Dampfmaschine zum Heizen des Kalorifers zu verwenden, so reduzieren sich die Trockenkosten wesentlich, denn die Dampfmaschine braucht wegen höheren Rückdruckes nur um etwas höher gespannten Dampf oder etwas mehr Füllung, um die gleiche Arbeit zu leisten; im Kalorifer wird aber der grösste

Digitized by Google

Teil der sonst verlorenen latenten Wärme ausgenutzt.

Nach obiger Kalkulation wären 7200 t Dampf nötig. Nehmen wir den Dampf = 3 Atm. Ü. an, so enthält er à kg dieses Dampfes (gesättigt) 650 WE; geht das Kondensat mit 0,1 Atm. Ü. = 101,76 ° C Temperatur ab, so sind

$$650 - 102^1/_4 \text{ WE} = 547^3/_4 \text{ WE}$$

nutzbar geworden.

Abdampf von 0,2 Atm. Ü. und $638^1/_4$ WE, wo das Kondensat wieder mit $102^1/_4$ WE abgeht, lässt

$$638^1/_4 - 102^1/_4 = 536 \text{ WE}$$

nutzbar werden.

Wir brauchen demnach

$$\frac{7200 \cdot 548}{536} = 7360 \text{ t Abdampf.}$$

Der Dampfverbrauch zum Trocknen in Form von Abdampf erhöht sich gegen Frischdampf also nur um $2^1/_4$ pCt.; er ist demnach, wenn er vorher in einer Dampfmaschine Arbeit verrichtet hat, zum Trocknen fast umsonst, so dass die Trockenkosten noch wesentlich zurückgehen. Ich rechne, dass an obigen Kosten bei Verwendung von Abdampf etwa M 12 000 bis 12 500 gespart werden könnten, so dass, wenn die Angaben bei Frischdampf zutreffen, das Trocknen von 100 kg Zellstoffpappen mit etwa M 0,65 zu ermöglichen ist. Die Lufttrocknung ist also keineswegs unrationell, wenn man sich die Vorteile besserer Erhaltung der Faser und Farbe vergegenwärtigt; freilich ist reine Trockenluft und reinliche Arbeit Voraussetzung.

Bewährte Kochersysteme.

Liegende oder stehende Kocher. Ausnützung des Füllraumes der Kocher.

Nachdem nun alle Fabrikationsprozesse oben durchbesprochen sind, sei auf die in der Fachpresse aufgeworfene Frage: „Bieten die stehenden Kocher gegenüber den liegenden Vorteile und welche?“ hier näher eingegangen.

Die Einführer der Zellstofffabrikation haben bald dem stehenden, bald dem liegenden Kochersystem den Vorzug gegeben, es waren aber auch liegende, drehbare zylindrische (alte Strohkocher), drehbare Sturzkocher (Lahouse) sowie drehbare Kugelkocher für Stroh- und Holzzellstoff in Anwendung

Die alten liegenden, drehbaren Strohkocher waren ursprünglich wohl Lumpenkocher, wie sie sich heute auch noch vorfinden. Sie wurden von Mellier, Orioli etc. beibehalten und manchmal mit direktem Feuer oder, wenn auch selten, mit Dampfmantel geheizt. Dann kamen die Sturzkocher auf, deren Drehachse senkrecht zur Zylinderachse steht (Lahouse bis in die neueste Zeit); es folgten drehbare Kugelkocher (Hainsberg b. Dresden, Römer).

Für Natron-Holzzellstoff wandten Watt und Burgess stehende, Houghton liegende Kocher mit innerer Heizschlange, Dresel liegende mit Feuerheizung*, Lee ebensolche, Sinclair und Nicol stehende mit direkter Dampfheizung, Ungerer kleine stehende Diffusionskessel an. In Schweden kamen auch liegende drehbare Natronkocher, dann wieder stehende mit Abstoss des Stoffes in Nebenbehälter auf; Amerika hat das letztere System fast durchgehend akzeptiert.

Für Sulfit-Holzzellstoff wandte Tilghman in den 60er Jahren einen etwa 15 m langen liegenden, drehbaren, zylindrischen, innen verbleiten Kocher von 0,9 m Durchm. für seine Kochungen im grossen an, Ekman arbeitete seit 1874 in doppelmanteligen Sturzkochern.** Mitscherlich kochte in seiner Versuchsfabrik von 1875—78 erst mit einem liegenden (5 cbm Inhalt) Kocher, dann kam ein stehender Kocher (8 cbm Inhalt) und schliesslich noch einer von 40 cbm Inhalt hinzu.*** Fr. Wetz-Löhnberg, der erste Zessionar Mitscherlichs, arbeitete mit stehenden Kochern von 55 cbm Inhalt, O. Vogel ging auf Kocher liegender Konstruktion mit 80 und 120 cbm Füllraum über. Die heute nach Mitscherlich-System

* 1878 ging Dresel zum stehenden Kochersystem mit Laugenerhitzung in einer Heizschlange eines Nebenofens über.

** S. oben S. 382, Fig. 175.

*** S. oben S. 44, r. Sp. unten.

Digitized by Google

arbeitenden Sulfitzellstoff-Fabriken benützen teils liegende, teils stehende Kocher, die nach Ritter-Kellner-System arbeitenden nur stehende Kocher; Flodquist, Graham und Brüngger endlich wandten wieder liegende drehbare Kocher an.

In der Strohstofffabrikation dürften die S. 374/75, Taf. 168 dargestellten Sturzkocher mit 21—22 cbm als Maximalfüllraum die vorteilhaftesten sein. Für die Natronholzzellstoff-Fabrikation hat sich mit wenigen Ausnahmen das aufrechtstehende System mit Ablasen unter Druck in Nebenbehälter eingeführt. Die S. 379, Fig. 173 angegebene Einrichtung mit eingebauter Laugenzirkulation darf als bestens bewährt gelten. Die grossen Vorteile der Anbringung des Holzvorrates H über den Kochern, des Ausbläsers B und der Auslaugekästen O leuchten aus Taf. 174 S. 380 ohne weiteres ein.

Bezüglich der Sulfitkocher ist an den betreffenden Stellen dieses Abschnittes bereits über die Vor- und Nachteile gesprochen worden. In einem besonderen Falle als Gutachter darüber angerufen, ob man bei einer grossen Sulfitfabrik-Neuanlage dem liegenden oder dem stehenden System den Vorzug geben solle (es wurde behauptet, dass man im liegenden Kocher festeren und weisseren Stoff herstellen könne), hat Verfasser bei mehreren dem Zellstofffache angehörenden Freunden angefragt. Der eine sagt:

„Meiner Ansicht und meinen Erfahrungen nach ist es undenkbar, dass in liegenden Kochern stärkere und weissere Zellstoffe hergestellt werden können als in stehenden, auch vom chemisch-technischen Standpunkt ist das nicht zu begründen."

Der andere äussert sich:

„Ob ich stehende oder liegende, feststehende oder rotierende Kocher anwende, das Ergebnis der Kochung hängt einzig und allein vom Kochprozesse selbst ab, d. h. von der Zusammensetzung der Laugen, von der Dauer der Kochung, von der Leitung des Prozesses und vom angewendeten Dampfdruck, wobei natürlich auch die Beschaffenheit des Holzes mitspricht. Ich kann in einem stehenden Kocher genau so feste weisse Zellulose herstellen wie im liegenden.

Die Vorteile des stehenden Kochers sind aber inbezug auf das Füllen und Leeren so grosse, dass ich nur stehende Kocher empfehlen würde.

Höchstens könnte doch die hohe Stoffsäule auf die Gleichmässigkeit der Stoffdurchkochung einen Einfluss infolge des höheren Druckes unten gegen oben ausüben, man findet aber in der Praxis das Holz oben und unten gleich gut oder auch gleich schlecht aufgeschlossen; wenn auch der Druck unten bei einem 12—18 m hohen Kocher nur 1,2—1,8 Atm. höher ist, so scheint der Dampfüberdruck 3—6 Atm. Ü., unten um 1,2—1,8 Atm. Ü. hydrostatisch erhöht, keinen Einfluss auf den Ausfall zu haben, da es bei den sich abspielenden chemischen Prozessen nur auf die Zirkulation der Flüssigkeit und vor allem auf die Temperatur ankommt; erstere wird nach der Beobachtung nicht gestört und letztere ist in zirkulierenden Flüssigkeiten überall nahezu gleich."

Der dritte Herr, ein Betriebsdirektor, der liegende und stehende Kocher in seinem Betriebe hat, sagt:

„Die Frage, welchem Zellulosekocher der Vorzug zu geben sei, dem liegenden oder dem aufrechtstehenden, muss ich auf Grund eigener Erfahrungen zugunsten des stehenden Kochers beantworten.

Die Mehrauslagen, mit welchen für Fundamente, stärkere Mauern, grössere Höhe des Gebäudes etc. bei Aufstellung stehender Kocher gerechnet werden muss, sind oft schon aufgewogen dadurch, dass das Kochergebäude kleinere Grundfläche erhält.

Wenn für entsprechend grosse Trichter zur Aufnahme der Holzspäne über den Kochern und wenn für genügend hoch befindliche Laugenbehälter gesorgt ist, sind die Vorteile des Betriebs mit stehenden Kochern gegenüber dem mit liegenden bedeutend genug, um ihre Wahl zu rechtfertigen.

Digitized by Google

Der stehende Kocher gewährt erhebliche Zeit- und Lohnersparnisse beim Leeren und Füllen, und dass seine Abkühlung nach der Kochung nicht so weit getrieben werden muss wie die des liegenden Kochers, trägt zur Schonung der Auskleidung und wohl auch der Schale des Kochers bei, bedingt auch etwas Dampfersparnis; erwähnt sei auch der viel kleinere „Gasraum" des stehenden Kochers.

Natürlich muss der stehende Kocher in der Grösse dem liegenden nahekommen, sollte also etwa 4,5 m weit und 12 m hoch sein, der Boden trichterförmig, um Rohre von genügend grosser Heizfläche unterzubringen und ein flottes Entleeren zu erzielen; aus Rücksicht auf letzteres soll das untere Mannloch etwa 1 m weit sein.

Bei gleicher Lauge und gleicher Kochweise wird der Stoff aus dem stehenden Kocher jenem aus dem liegenden an Gleichmässigkeit, Weisse, Fasergüte etc. nicht nachstehen.

Ob es nun ratsam ist, die Vergrösserung einer bestehenden Anlage mit liegenden Kochern durch Aufstellung eines aufrechten Kochers zu bewerkstelligen, lässt sich ohne nähere Kenntnis der Verhältnisse nicht sagen. Wenn Wert auf Einheitlichkeit gelegt wird und weil es vielleicht bedenklich ist, wegen eines einzigen Kochers grosse Aenderungen an Gebäuden, Laugenbehältern, Holzförderung etc. zu treffen, ist es wohl angezeigt, bei dem System der liegenden Kocher zu verbleiben.

Durch Wahl grösserer Abmessungen, z. B. 4,5×14 m lässt sich auch der Betrieb mit diesen vorteilhafter gestalten, doch wäre ein solcher Kocher unbedingt oben und unten mit je drei sich gegenüberstehenden Mannlöchern in richtiger Verteilung und gehöriger Weite zu versehen.

Mit der Zahl der Mannlöcher wächst wohl die Notwendigkeit sorgsamer Ueberwachung der Auskleidung etc., die Vorteile aber, welche ein drittes unteres Mannloch für rasches Entleeren bietet, sind wesentlich."

Zu den hervorgehobenen Gesichtspunkten sei noch hinzugefügt, dass die jetzt allgemein übliche innere Zement- und Stein-Verkleidung sich bei stehenden Kochern in geringerer Stärke leichter und solider ausführen lässt. Infolge kürzerer Kühlung, leichterer Waschung und schnellerer Entleerung ist diese Verkleidung der stehenden Kocher zudem von längerer Dauer als bei liegenden.

Das Entleeren der Kocher in einen Nebenbehälter ist endlich nur bei stehenden Kochern möglich; dieses erhöht ja die Leistung derselben durch Zeitersparnis bedeutend. Mit den nötigen Einrichtungen* ausgestattet und mit genügender Vorsicht durchgeführt, gestaltet sich das Kochen in stehenden Kochern geradezu ideal.

Nach Ritter-Kellner hat man nie indirekt gekocht, sondern heizte die Kocher früher direkt mit gesättigtem Dampf von 4—6 Atm. Ü. Die allgemeine Erfahrung geht aber dahin, dass die Zellulose bei dieser direkten Heizung eine weichere, baumwollähnliche Beschaffenheit und geringere Festigkeit hat. Erfahrene Zellstofftechniker behaupten indes, dass sie auch feste Zellulose bei direkter Kochung erzeugen könnten. Andere Sulfitzellstofffabrikanten ziehen die indirekte Kochung mit Kupferrohrschlangen (reinstes Hekla-Kupfer 60—100 mm äuss. Durchm.) oder Hartbleirohre (von 40 mm äuss. Durchm.) vor. Die Heizflächengrösse wird verschieden ausgeführt. Neueste liegende Kocher von 4,6 m Durchm. mit 13 m langem Mantel und etwa 160 cbm Füllraum wurden noch mit Hartbleirohrschlangen von etwa 80 qm Heizfläche ausgestattet, à cbm Füllraum also $^1/_2$ qm Heizfläche, während Verfasser bereits Ende der 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts mit 30 qm Heizfläche (Kupferrohre) Kocher mit 120 cbm Füllraum, also mit $^1/_4$ qm Heizfläche à cbm Füllraum, vorteilhaft betrieb. Es ist dabei allerdings zu bemerken, dass in diesen liegenden Kochern sehr langsam mit 3—4 Atm. ges. Dampf in den Heizschlangen gekocht wurde. Will man mit gesättigtem

* Man vergleiche S. 401, Fig. 191.

Digitized by Google

Dampf von 4,5 Atm. Ü. schneller kochen, so kommen Heizrohrsysteme bis zu 0,8—0,9 qm kupferner Heizfläche pro cbm Füllraum vor. Andere Zellulosetechniker wollen bei 6 bis 7 Atm. mit etwa 250° C überhitztem Dampf schon mit etwa $^1/_3$ qm kupferner Heizfläche pro cbm Füllraum auskommen. Verfasser bemerkt, dass beim Kochen die Ueberhitzung den Vorteil hat, dass der Dampf trocken in die Heizschlangen kommt, und wenn er auch nicht auf lange Strecken in den Heizrohren überhitzt bleibt, doch die Dämpfe viel weiter in die Einzelschlangen vorschiessen, bis sie gesättigt sind und kondensieren. Die Anwendung überhitzten Dampfes dürfte also bei indirekter Beheizung als Vorteil begrüsst werden, während nach gemachten Erfahrungen die Dampf-Ueberhitzung bei direkter Beheizung schwerlich Vorteile, eher Nachteile durch partiell zu starke Erhitzung des Kochgutes gewärtigen lässt. Die Erfahrung in Betrieben wird hier das Richtige ergeben.

Was die Ausnützung des Füllraumes und die damit für einen wirtschaftlichen Betrieb so wichtige Ausbeute pro cbm Kocherinhalt anlangt, so waren im obigen Text auch darüber Daten gegeben.

Strohhäcksel lässt sich trocken und lose bis zu 110 kg in 1 cbm Kocher-Füllraum bringen. Bei festem Eintreten und Stampfen bringt man etwas mehr, bei Einstampfen unter gleichzeitigem Einlassen der Kochlauge, einige Minuten Drehen des Kochers und Nachstopfen von Stroh bringt man bis 200 kg Häcksel in 1 cbm Füllraum und gewinnt daraus je nach der Güte des Strohes und dem Verfahren aus 100 kg Häcksel 36—42 kg gebleichten Strohstoff, aus 1 cbm Kocherfüllraum also 72—84 kg Stoff.

Was die Ausnützung des Füllraumes bei der Holzzellstoff-Fabrikation betrifft, so stellt sie sich je nach dem Kochersystem, dem Verfahren und der Holzart sehr verschieden.

Ein liegender Lee'scher Natronzellstoffkocher 12,5 m lang, 1,25 m Durchm. mit gewölbten Böden des Unterkessels hat etwa 15,8 cbm Innenraum, die 10 gelochten Siebe 1,10 m l. Durchm., 1,2 m l. lang haben nur etwa 10 . 0,95 . 1,22 = 11,6 cbm* nutzbaren Füllraum. In diesen Raum bringt man etwa 7 rm Rohholz von 10/16 cm Durchm. ∼ 6 rm sauber geputztes Holz ∼ 4—4,2 fm Holz in gehackten Spänen, die durch eine Mühle egalisiert sind, unter. 1 cbm Nettofüllraum enthält demnach 0,362 fm Holz, 1 cbm Bruttofüllraum dieser Kocher enthält 0,266 fm Holz**, 1 cbm Nettofüllraum ergibt bei Kiefernholz und Sulfatverfahren im Mittel 70 kg Stoff.

Das Natronverfahren lässt etwa 9% weniger Ausbeute erwarten, auch unser Fichtenholz ergibt 8—10% weniger Stoffausbeute als Kiefernholz.

Beim Sulfitzellstoff-Verfahren wird in Deutschland mit ganz verschwindender Ausnahme nur Fichten- und Tannenholz verarbeitet. Die grossen liegenden Kocher verfügen nicht über einen besonderen Dampfraum, es befinden sich nur im oberen Scheitel die 2 oder 3 Mannlöcher, deren Raum man nicht für genügend hält, um der Ausdehnung der Flüssigkeit beim Kochen zu genügen. Um sicher zu sein, dass in dem Kocher nie hydrostatischer Druck infolge Ausdehnung des Inhalts entsteht, lässt man bei ihnen im oberen Scheitel während des Kochens ein Segment frei. Nach der Erfahrung ist auch nötig, dass die Sulfitlösung höher steht als das Holz.

Nach älterer Kochmethode und (nach Mitscherlich) mit auf Kreissägen geschnittenen Holzscheiben, aus denen die Aeste entfernt waren, wurde im Scheitel des Kochers ein

---

* Vergl. S. 368.

** Ueber die mittlere Ausbeute unserer Kiefern- und Fichten- (Tannen-) Hölzer gibt Direktor Dr. M. Müller folgende Zahlen:

Natronverfahren 1 rm Kiefernholz = 104,7 — 108,5 kg Stoff
Sulfat „ 1 „ „ = 113,5 — 120,4 „ „
Natron „ 1 „ Fichtenholz = 94,5 — 100,2 „ „
Sulfat „ 1 „ „ = 107,3 — 110,7 „ „

Nach direkter Mitteilung eines Zellstofffabrikanten, der in Schweden grosse Mengen Sägeabfälle (Schwarten, Säumlinge etc.) zu verarbeiten Gelegenheit hatte, kann man auf 100 kg Sulfatstoff 1 rm dieser Abfälle rechnen.

Sulfitverfahren 1 rm Fichtenholz = 170 — 230 kg Stoff, erstere Zahl bei Verarbeitung des astfreien Holzes zu Ia. Stoff.

Digitized by Google

Segment von 300 mm Höhe von Lösung und ein Segment von 500 mm Höhe von Holz frei gehalten.

10,75 m Zylinderlänge 3,610 m Durchm. =	110,027 cbm	
2 Kalotten 500 mm hoch „ „ =	5,252 „	
2 untere Mannlöcher mit Steinen gefüllt =	—	
2 obere „ =	0,171 „	
Gesamtfüllraum		115,45 cbm
davon ab obere Mannlöcher	0,161 cbm	
oberes Segment 500 mm hoch, für Holz	8,639 „	
Heizrohr mit Blech bedeckt 2 . 0,65 . 0,18 . 10	2,34 „	11,15 cbm
Netto Holzspan-Füllraum		104,3 cbm.

Der Raum, den die 200 mm über dem Holz stehende Lösung einnimmt, beträgt etwa 4,6 cbm, so dass 108,9 cbm von Lauge und Holz erfüllt sind.

Für die Holzfüllung gehen bei liegenden Kochern auf diese Weise 11,15 cbm, d. h. nahezu 10 pCt. verloren, welcher Verlust bei stehenden Kochern nach Ritter-Kellnerscher Kochart zum grössten Teile, nach amerikanischer Art* der Füllung der Holzspäne bis an das Mannloch ganz nutzbar gemacht wird.

Die ganze Nutzbarmachung des inneren Kocherraumes wird erreicht, wenn man das Ueberdrücken der durch Kondensation des Heizdampfes zu viel werdenden Kochflüssigkeit, wie S. 404 05, Taf. 192/93 dargestellt ist, durchführt.

Hierin liegt der schon oben erwähnte Vorzug der Kocher stehenden Systems.

Nach Jahresdurchschnitten hat sich ergeben, dass bei Scheibenholz auf 1 cbm Nettoholz-Füllraum 94,3—95,4 kg ungebleichter lufttr. Sulfitstoff gewonnen wurde; auf 1 cbm Brutto-Kocherfüllraum gewinnt man durchschnittlich 85,2—86,1 kg Stoff.

Da nun 100 kg Stoff 0,64 rm ~ 0,42 fm Fichtenholz 15/25 cm Durchm. erfordern, so nimmt 1 cbm Netto-Holzfüllraum an Scheibenholz 0,607 rm Rohholz ~ 0,398 fm Holz auf. 1 cbm Bruttofüllraum nimmt an Scheibenholz etwa 0,54 rm Rohholz ~ 0,36 fm Holz auf.

* Vergl. S. 405, Fig. 193.

Der liegende Kocher, 12 m lang, 4 m l. Durchm. des Eisenmantels, hatte nach der Auskleidung folgende lichte Masse:

Man hat nun das Scheibenschneiden in der Sulfit-Zellstoff-Fabrikation fast ganz verlassen. Das Holz wird vielmehr jetzt gehackt, auf Desintegratoren gleichmässig zerkleinert und in kleinstückiger Form wie früher in der Natron-Holzzellstoff-Fabrikation in die Kocher gebracht.

Die Zerkleinerung in dieser Art lässt den Füllraum nicht ganz so günstig ausnützen, indem (nicht, wie oben S. 175 rechte Spalte behauptet, 0,42—0,45 fm Holz in Spänen, sondern) nur 0,37—0,39 fm Holz in 1 cbm Nettofüllraum einzupacken gehen. Statt der obigen 94,3—95,4 kg pro cbm Nettofüllraum bei Scheibenholz hat man also nur 83—84 kg, bezw. 87,5—88,5 kg ungebleichten Stoff zu erwarten.

Dieser Nachteil wird aber durch die grossen Vorteile eines in viel kürzerer Zeit zu beendenden Kochprozesses und grösserer Gleichmässigkeit des erhaltenen Kochgutes d. h. Gewinnung von mehr Ia. Stoff vielfach aufgewogen.

Es muss allerdings bei Kochung von Scheiben (statt dieser Späne) anerkannt werden, dass auch der mit direktem Dampf gekochte Stoff viel fester ausfällt, ähnlich dem indirekt gekochten.

Bleich-Verluste.

Ueber die Verluste des Zellstoffes beim Bleichen sind sichere Versuchszahlen noch nicht bekannt geworden, doch dürften dieselben zwischen 4—10 pCt. liegen. Je nach der reinen und vollständigen Auskochung der Stroh- und Zellstoffe und je nach ver-

Digitized by Google

langter Weisse und angewendeter Bleichmethode wird dieser Verlust sich etwas anders ergeben.

Das Packen der Zellstoffe.

Die Zellstoffe werden in Rollen gewickelt oder in Formaten geschnitten, in Zellulose-Umschläge, event. mit Jutengeweben geschützt, verpackt.

Feucht gehandelt werden sie heute nur hinter der Maschine gerollt, für Deutschland glatt, für das Ausland mit einfacher Stiftenwalze vor dem Aufrollen gelocht.

Die Rollen werden der Reinlichkeit wegen innen in weisses gewöhnliches Druckpapier, aussen in starkes Zelluloseabfallpapier eingerollt und mit fester Hanfschnur gebunden. Sie haben ein Gewicht von 50—100 kg.

Die in Bogen geschnittenen trockenen Zellstoffblätter werden wie Papier durch Papiereinschlag gegen Staub und Schmutz geschützt und nach Zusammenpressen in einer hydraulischen Presse in Zelluloseabfallpapier oder Jutegewebe eingeschlagen und mit eisernen Bändern gebunden.

Für den Versand ins Ausland kommt über die Packpapierhülle jedenfalls noch ein Einschlag in Packleinwand oder Jutegewebe.

Die Abwässer der Zellstofffabriken.

Ueber dieselben ist schon im Teile II D dieses Werkes S. 122/24 und S. 126/28, ferner oben S. 200/250, sowie S. 460/74 die Rede gewesen. Man muss in den Zellstofffabriken zwei Arten von Abwässern unterscheiden:

In der Natron- (Aetznatron- und Sulfat-) Zellstofffabrikation

1) die Kondensate aus den Mehrfachverdampfern, auch Brüden oder Brüten genannt,

2) die Waschwässer der gekochten, von starker Kochlauge schon befreiten Stoffe, welche ausser den gelösten Substanzen auch noch Fasern enthalten.

Beide Arten Abwässer sollten noch einer weiteren Behandlung, erstere zur Beseitigung der üblen Gerüche, letztere zur Befreiung von Zellfasern, unterzogen werden.

In der Sulfit-Zellstofffabrikation hat man

1) die starken Laugen sowie die Waschwässer aus den Kochern oder Abblasebottichen,

2) die Waschwässer des gekochten und zerfaserten Stoffes, die beide noch Fasern enthalten.

Ein in die Augen fallender Unterschied zwischen den Abwässern der Natronzellstoff- und Sulfitzellstoff-Fabriken ist der, dass man in ersteren die starken alkalischen Kochlaugen und die ersten Waschlaugen behufs Salzwiedergewinnung durch Verdampfung des Wassers eindickt und alle organischen Bestandteile, also auch die in ihnen enthaltenen Fasern verbrennt, während man in letzteren* sowohl die starken sauren Kochlaugen, als auch die ersten Waschlaugen bis jetzt mit Vorteil nicht aufarbeiten kann und sie mit den dünnen Waschwässern der Fabrikation wegfliessen lassen muss.

Ueber die in den Natronzellstofffabriken entstehenden Brüden wurde oben mehrfach gesprochen; sie können, trotzdem sie als flüssiges Kondensat nach S. 214 etwa auf das 9—10fache des gewonnenen Stoffgewichts in ihrer Menge veranschlagt werden müssen, ohne grosse Belästigung mit dem Abwasser, welches das 400 bis 500fache des Stoffgewichtes ausmacht, in entsprechend grosse Flüsse abgelassen werden, während die letzten, noch gasförmigen Brüden, welche starke Riechstoffe enthalten, wie S. 250/51 gezeigt, durch die lebhaft brennenden Feuer der Kalzinier- und Schmelzöfen getrieben werden, wodurch die Schwefelverbindungen enthaltenden Gase oxydiert und geruchlos mit den Rauchgasen der Oefen ins Freie gelangen. Die dünnen Waschwässer der Natronzellstofffabriken sind durch Absitzgruben oder geeignete Filter von Fasern zu befreien.

Ueber die Abwässer der Sulfitzellstofffabriken ist weiter oben S. 460—474 und an anderen Stellen schon ausführlich gesprochen worden und die von vielen Sachverständigen vorerst als wenigst schädliche

* Mit Ausnahme der Fabriken, die behördlicherseits gezwungen wurden, auch ihre starken Ablaugen einzudicken und die Rückstände zu verbrennen.

Digitized by Goog

Entfernung der starken Kocherablaugen, mit den übrigen Fabrikationswässern genügend verdünnt, in hinreichend grosse Flüsse festgehalten.

Die schnelle Selbstreinigung der Gewässer ist an den Einflussstellen der Abwässer der grossen Zellstofffabrik Waldhof in den Rhein und der Zellstofffabrik Stockstadt in den Main genau beobachtet worden. Die Abläufe der verdünnten Sulfitstoff-Abwässer dieser Fabriken haben zu keinen wesentlichen Schädigungen geführt. Trotzdem hat diese bewährte Methode der Entfernung der Abwässer in den letzten Jahren seitens einiger Wissenschaftler Widerspruch erfahren.

H. Schreib* fand 1890, dass einige der schädlichsten Wasserpilze, z. B. Sphaerotilus natans, gerade in sehr verdünnten Abwässern gut gedeihen, während die stossweise oder unterbrochene Ableitung der Abwässer sich als erprobtes Mittel zur Verhütung der so ungemein schädlichen Pilzwucherungen ergeben hatte.**

Professor Dr. Hofer in München, der Leiter der Münchener biologischen Station, hat das stossweise Ablassen der Sulfitablaugen, wie das H. Schreib schon früher tat, neuerdings wieder gegen die Pilzwucherungsplage wirksam erklärt.

Prof. Dr. J. H. Vogel-Berlin hat dem Verein der Zellstoff- und Papierchemiker 1906 einen Sammelbericht über Abwasser*** mitgeteilt, worin er im allgemeinen nach seinen Untersuchungen der Abwässer von Papierfabriken (darunter auch eine mit Natron-Strohstoff-Fabrik) zu dem Urteil kommt, dass sie gegenüber städtischen, höchst fäulnisfähigen Abwässern harmlos sind, da sie wegen der Anwesenheit der Bleichstoffe von pathogenen Bakterien absolut frei sind. Freilich müsse der Gehalt an Chlorkalk oder sonstigen Bleichmitteln derartig sein, dass die Verdünnung auch bei niedrigster Wasserführung des Vorfluters stark genug sei, dass jeder Schaden für die Fischzucht, die Haustiere, die hier etwa getränkt werden, oder für den Pflanzenwuchs etwaiger Stauwiesen ausgeschlossen ist.

Vogel empfiehlt dabei ausdrücklich, alle Papierfasern, Füllstoffe etc. in Abfang- und Absitzvorrichtungen aus dem Abwasser zu entfernen. Die Fasern etc. schaden den Fischen, indem sie sich in den Kiemen festsetzen,* sie können auch Rieselwiesen derart verfilzen, dass sie den Graswuchs hindern.

Vogel geht in seinem Bericht dann näher auf die Ablaugen und Abwässer der Sulfit-Holzzellstofffabriken ein und gibt einen Ueberblick über den augenblicklichen Stand der Sulfitablaugen-Reinigung.

Er glaubt nicht, dass es gelingen wird, durch ein chemisches Fällungsmittel hinreichende Reinigung zu erzielen, immerhin könne ein Fällungsmittel von Vorteil sein. Das Frank'sche Verfahren (Neutralisation mit Kalk und Einleitung von Kohlensäure der Schornsteingase) befreie die Sulfitablauge zwar vom grössten Teil der schwefligen Säure bezw. der schwefligsauren Salze und der Harze, es müsste aber vor allen Dingen der Gehalt an Hexosen (Zuckerarten) der Laugen beseitigt oder unschädlich gemacht werden, denn sie veranlassen die massenhafte Pilzwucherung (Sphaerotilus) im Vorfluter, wie Prof. Hofer in München an Versuchen durch ununterbrochene Durchleitung von Sulfitlaugen durch Rinnen nachgewiesen habe.

Wird Sulfitlauge neutralisiert und durch organische Säuren mit Hefepilzen von Zucker

* Wochenblatt für Papierfabrikation, Jg. 1906, Nr. 32, S. 2479—80.

** Zeitschrift für angewandte Chemie 1890, Nr. 3, S. 675.

*** Wochenbl. f. Papierfabrikation, Jg. 1906, Nr. 21, S. 1610—13 und Nr. 23, S. 1766—69.

* Ein guter Kenner des Fischlebens unserer Flüsse, der selbst eifriger Angler ist, hält die genügend verdünnten Abwässer unserer Sulfitfabriken als unschädlich für die Fische; dagegen sind nach seinen Erfahrungen alle Fische äusserst empfindlich gegen geringe Mengen von freiem ätzenden Alkali, wie sie unter Umständen durch die Laugen der Natron- und Sulfatfabriken, durch Chlorkalkablaugen etc. in die Flüsse gelangen können. Auch die allgemein verbreitete Ansicht, dass die Abwässer der Holzschleifereien den Fischen durch ihren Fasergehalt, welcher die Kiemen verstopfe, schädlich sind, bestreitet er und hält diese Abwässer, sofern sie nur nicht ganz ungeklärt in den Fluss abgelassen werden, was der Holzschleifer aber wohl aus eigenem pekuniären Interesse unterlassen wird, für völlig unschädlich.

Digitized by Google

befreit, so tritt in den Rinnen keine Pilzwucherung ein.

Die Pentosen, welche in Sulfitlaugen in erheblicher Menge vorhanden sind, fand Hofer für das Wachstum des Sphaerotilus-Pilzes ohne Einfluss.

Vogel betont, dass das sogenannte biologische Verfahren der Abwasserreinigung, das für städtische und fäulnisfähige Fabrikationswässer ungeahnte Erfolge erzielt habe, für Sulfitablauge sich nicht bewährt habe, da sich eine biologische Selbstreinigung durch Bildung von Bakterien und anderen niederen pflanzlichen und tierischen Organismen nicht einstelle.*

Er ist aber der Meinung, dass eine Ausfaulung der Laugen, nötigenfalls nach vorangegangener Impfung, etwa durch Bakterien vergorener Fäkalien, zum Ziele führen könnte. Er hält dabei eine Vorbehandlung zur möglichst weitgehenden Beseitigung der schwefligen Säure oder ihrer Salze nach dem Frank'schen Verfahren für geboten. Dann stellt er der Methode der Ablassung gleichmässig und möglichst weit verdünnter Laugen in den Vorfluter die Hofer'schen Versuchsresultate gegenüber, nach denen

1) bei Verdünnungen von 1 : 100000 geringe Pilzwucherungen stattfinden,

2) ununterbrochene Sulfitwasser-Abführung die Pilzwucherungen verstärken,

3) die Pilze bei stossweiser Ablassung der Sulfitlauge (statt in 24 Stunden abgelassen nur 1 Stunde auslaufend) verkümmern und absterben.

Versuche Hofers bei Kelheim in der Donau und bei Aschaffenburg im Main sind noch im Gange. Hofer verlangt übrigens eine 12—15stündige Ruhe (Sedimentieren) für die Abwässer der Zellstofffabriken, damit sie sich bis auf 10—12 mg im Liter Schwebstoffe reinigen und ein Anfaulen eintritt.

In sogenannten kontinuierlich arbeitenden Sedimentierungsanlagen mit stark verlangsamtem Strom der Abwässer seien immer noch 70—100 mg Zellstoff-Fasern in je 1 *l* Abwasser enthalten. Hofer glaubt, dass stärker angefaulte Sulfitablaugen ganz allgemein in offenen Gewässern grösseren Schaden anrichten könnten als frische Laugen.

Demgegenüber vertritt der Berichterstatter Prof. Vogel den Standpunkt, dass organische Substanzen von fliessenden Gewässern um so leichter verdaut, d. h. in harmlose Stoffe zerlegt werden, je weiter ihr Zerfall vorgeschritten ist. Die Ausfaulung der Sulfitablaugen werde die Zerstörung der schädlichen Stoffe durch die selbstreinigende Kraft der Wasserläufe erleichtern.

Auch für eine Natronzellstoff-Fabrik hat Vogel erst neuerdings einen vorgebauten Faulraum mit Stofffänger und Stoffentfernungs-Einrichtung und darauffolgende biologische Reinigung der Abwässer empfohlen.

Eine Anlage mit täglich 576 cbm Ablauge braucht

I. Faulraum von 870 cbm Grösse
II. „ „ 435 „ „
III. „ „ 435 „ „

und einen Koksturm mit 864 cbm Fassungsraum. Nach angestellten Vorversuchen ist den Behörden bei Genehmigung dieser Anlage garantiert: 1) 85 pCt. der suspendierten

* Das vor etwa 10 Jahren aufgekommene biologische Verfahren der Abwasserreinigung besteht darin, dass das Abwasser in meist luftdicht verschlossenen Faulräumen während 1–3 Tagen einer durchgreifenden Ausfaulung überlassen wird. Hierbei wird ein Teil der organischen Substanzen zerstört, während sich die Fäulnisprodukte (Ammoniak und Schwefelwasserstoff) vermehren.

Das ausgefaulte Wasser wird in oder auf sogenannte Oxydationskörper (Schlacke, Koks u. dergl., 5–30 mm Körnung) in dichte Filterräume gelassen und bleibt etwa 2 Stunden darin, während welcher Zeit das Abwasser durch Vorgänge biologischer Art weitgehende Aenderungen erfährt. Die fäulnisfähigen Stoffe werden oxydiert und das trübe, farbige, stinkende Wasser ist in ein fast klares Wasser ohne üblen Geruch verwandelt. Nachher müssen aber die Oxydationskörper 5—7 Stunden gründlich durchlüftet werden, ehe sie wieder benützt werden können.

Es ist nun in neuerer Zeit gelungen, durch regenähnliches Auf- u. Durchfliessenlassen des Abwassers auf bezw. durch die Oxydationskörper ein kontinuierliches Arbeiten (Tropfkörper-Verfahren) zu ermöglichen.

Bei beiden Verfahren müssen sich in oder auf den Oxydationskörpern erst die Kleinlebewesen, vornehmlich Bakterien, entwickeln, welche durch ihre Lebenstätigkeit die organischen Substanzen der Abwässer zerstören und hauptsächlich dadurch die Reinigung bewirken.

Digitized by Google

Stoffe werden aus dem schon vorgereinigten Abwasser beseitigt, 2) das die Oxydationskörper verlassende Wasser wird mit einem Gemisch von 1 Teil ungereinigtem und 2 Teilen klarem Wasser gleichen Farbton haben, 3) mindestens 50 pCt. der gelösten organischen fäulnisfähigen Stoffe werden beseitigt sein.

Nach weiteren Berichten Prof. Dr. Vogels hat Dr. Gottstein darauf hingewiesen, dass die sich bildenden Pilze von niederen Organismen, wie einzelnen Krebsarten, Daphnien etc. verzehrt würden und dass letztere ein geeignetes Fischfutter sind, die den Fischstand verbessern.

Prof. Marsson bestätigt diese Tatsache, doch dürften die Pilze nicht etwa das ganze Flussbett auskleiden, so dass den Fischen die Bodennahrung entzogen und die Laichplätze vernichtet würden; er verlangt, dass die Abwässer der Sulfitzellstofffabriken von schwefliger Säure frei seien, dass sich an Staustellen nicht etwa Sulfate und Schwefelwasserstoff bilden könnten, die das Fischleben gefährden. Jedenfalls seien alle Flussverunreinigungen durch Zellstofffabriken unschuldig gegenüber den Fäkalienwässern der Städte mit ihren pathogenen Bakterien, die Krankheiten und Seuchen übertragen könnten.

Die Bekämpfung übermässiger Algen- und Pilzbildungen durch in Amerika angewendete geringe Mengen von Kupfervitriol sollte nach Vogels Vorschlag in kleineren Vorflutern, welche die Abwässer von Sulfitzellstofffabriken aufnehmen, versucht werden.

Verfasser hat bezüglich der stossweisen Ablassung der Abwässer grosser Fabriken folgende Bedenken: Es fragt sich, wo für die jeweiligen Abfluss- und Flussgrössenverhältnisse die Grenze liegt, bis zu welcher (cbm pro Minute) man die starken Abwässer in den Fluss lassen darf? Kann man bei einem Zuviel in dieser Beziehung nicht ein Fischsterben im grossen, wie er es in seiner langen Praxis einmal erlebte, verursachen? Gibt es nicht stromabwärts doch irgendwo eine Stelle, wo die starke Lauge soweit verdünnt oder umgesetzt ist, dass sie wieder hier den Pilzwucherungen günstig wird? Hat man damit nicht etwa nur erreicht, den Pilzwucherungsplatz zu verlegen?

Entfaserung der Abwässer.

Die Behörden und Fabrikanten werden, bis noch grössere Klarheit in die Frage der unschädlichsten Laugenablassung kommt, sich mit möglichster Verdünnung und weitgehendster Entfaserung der Ablaugen begnügen müssen.

In der Natronzellstofffabrikation wurde früher beim Abdrücken der starken Kochlaugen und Abpumpen der starken Ablaugewässer der Shankkästen etc. keine Rücksicht auf den Fasergehalt dieser Starklaugen genommen. Die Fasern wurden mit in das grosse Laugenvorratsbassin befördert und bei der Regeneration der Salze mitverbrannt. Später lernte man, wohl auf Wunsch oder Vorschrift der Behörden, Absitzgruben oder Filter anzulegen und geringwertige Stoffe zu gewinnen, die zu niederem Preise an Packpapier- und Pappenfabriken verkauft wurden. Für die dünnen Waschwässer ist der Stofffänger mit sehr geringer Leistung durch bessere Einrichtungen, tiefe Absitzgruben mit Ueberlauf und Füllners Stofffänger ersetzt worden.*

Von den Sulfitzellstofffabriken fliessen heute noch an vielen Stellen grosse Werte an Faserstoffen in den Fluss, doch sollte man Einrichtungen, die auf Zurückhalten der Fasern berechnet sind, schon zu eigenem Vorteil, anlegen.

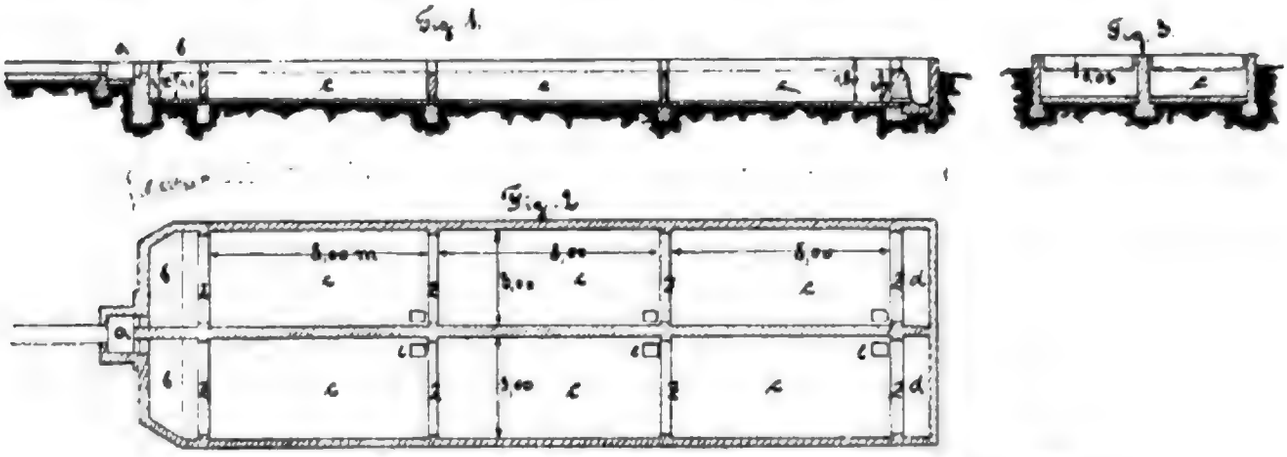
Automatischer Stofffänger von G. Türk D. R. G. M. Nr. 243845. Ein vorliegender Prospekt Türks verspricht für Zellulosefabriken mit 10000 kg Tagesproduktion, 300—350 kg tr. ged. Faser in 24 Stunden, pro 100 kg M 10, zurückgewinnen zu lassen.

Ueber das Absitzenlassen oder Sedimentieren der Abwässer sagt Türk, dass es den Stofffängern mit rotierendem Siebe jetzt vorgezogen werde, da bei guter Wirkung der letzteren Nr. 80, also eine recht feine, wenig haltbare, dadurch teure Nr. gewählt werden müsse, und dass sich diese Siebe durch Oel, Fett und sonstigen Schmutz bald verlegten.

* Vergl. oben Abschnitt IID, S. 126.

Digitized by Google

Beim Sedimentieren ist nach Türk zu beachten, dass es sich bei einer Anlage von 10000 kg Tageserzeugung um 3—3¼ cbm Abwasser pro Minute handelt und dass man die Kanäle der Ablass-Einrichtungen so breit wählen muss, dass die Geschwindigkeit der Strömung in denselben auf 150, besser 100 mm/sek. heruntergeht.



Tafel 277. **Automatischer Stofffänger von G. Türk.** D.R.G.M. Nr. 243845.

Baut man nach Türks Vorschlag zwei Sedimentierkanäle, jeden 3 m breit mit Verteilungskammer a (Taf. 277, Fig. 1 u. 2), Vorkästen b mit Schaumbrett und 3 Stück 8 m langen Abteilungen c hintereinander mit Ablauf d als Schluss und wählt 1 m Flüssigkeitshöhe in den Kanalabteilungen, so ist die Flüssigkeitsgeschwindigkeit (1 Kanal nur in Betrieb) bei reinem Kanal $\frac{3 \text{ cbm}}{3 \text{ qm}} = 1$ m/min. $= 16^2/_3$ mm/sek. An den Uebertrittstellen der Zwischenwände z mit 2,8 m breitem und 30 mm hohem Wasserüberlauf haben wir 2,8 . 0,03 = 0,084 qm Durchflussfläche, demnach eine Geschwindigkeit von

$$\frac{3}{0{,}084} \sim 36 \text{ m/min} = 600 \text{ mm/sek.}$$

In 2 bis 4 Wochen haben sich die Abteilungen c zum Teil mit dickem Stoff gefüllt, die Flüssigkeitsgeschwindigkeit ist bei kleiner und kleiner werdendem freien Querschnitt der Kanäle grösser und grösser geworden, man stellt die andere Kanalseite in Betrieb, pumpt den Bodensatz des abgestellten Kanales mit Hilfe eines in den vertieften Löchern l angeordneten Saugrohrs in eine Stoffbütte ab und arbeitet den Stoff über eine Pappenentwässerungsmaschine.

Bei 10 t Tagesproduktion gewinnt man nach Türk auf diese Weise etwa 10 t in 30 Tagen, also etwa $3^1/_3$ pCt. des gewonnenen guten Stoffes als Fangstoff.

Als Vorzüge dieser Einrichtung sind anzuerkennen, dass Kraft, Siebe, Filze und Schmiere nur verbraucht werden, auch Löhne nur auszugeben sind in der kurzen Zeit des Ausarbeitens des Absitzstoffes, dass ein Versagen der Anlage nie vorkommt und dass der Fabrikant in der Zeitdauer des Sich-Füllens der Kanäle mit Fangstoff eine wertvolle Kontrolle hat, ob alle Siebe, Filze etc. in seiner Fabrik in Ordnung sind und nicht übermässige Mengen guten Stoffes fortlaufen.

Der zur Zeit beste Stoffwiedergewinnungsapparat aus den Abwässern der Papierfabriken ist der Patent-Füllner-Filter, der in Fig. 278 in perspektivischer Ansicht dargestellt ist.

Die ersten Versuche, auch die Abwässer der Zellstofffabriken mit diesem äusserst nützlichen Apparate von Fasern etc. zu befreien, fielen nicht günstig aus, weil die für Papierfabrikabwässer geeigneten Filze sich für Zellstoffabwässer nicht eigneten, auch die Umlaufgeschwindigkeit des Apparates für Zellstoff nicht passte. Der wiedergewonnene Papierstoff der Papierfabriken ist nämlich kurz und schmierig, die Fasern der Holzzellstofffabrik-Abwässer dagegen bilden einen röschen langfaserigen Stoff.

Es ist ein Verdienst des Herrn Ober-

Digitized by Google

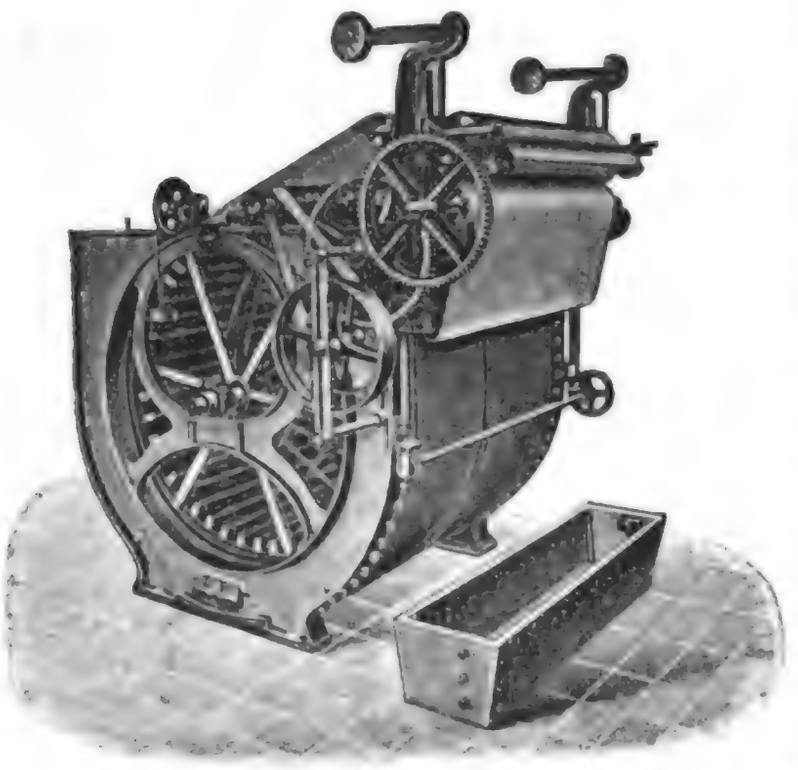


Fig. 278. **Patent-Füllner-Filter.**

direktor Clemens Tittel in Gratwein, passende Filze, richtige Geschwindigkeiten des Zylinders, sowie eine ihm patentierte Filzwascheinrichtung zum Füllner-Filter ausprobiert zu haben, so dass alle früheren Anstände, besonders das Verschmieren und Verharzen der Filze gänzlich behoben sind.

Tittel schreibt dem Verfasser folgendes:

„Gegen das Verharzen der Filze verwende ich in erster Linie eine für diesen Zweck weitmaschig gewebte Filzsorte die zu $^1/_3$ aus Zwirn, zu $^2/_3$ aus Baumwolle gewebt ist, ferner habe ich nach dem Auslaufe des Filzes aus der Presse einen schnelllaufenden Schläger angebracht, der sämtliche dem Filze anhaftenden Teile losschlägt. Der sehr rösche Zellulosestoff lässt am Filter nie eine so dicke Stoffschicht entstehen, wie sie sich bei Papierfabrikabwässern bildet, weshalb ich beim Auslaufe der Trommel ein kleines Transporttuch anordnete, welches das Zurückfallen des Stoffes verhindert. (Mit Transportwalzen wird der gleiche Zweck erreicht.) Dann muss der Filter in Zellulosefabriken doppelt so schnell laufen wie in Papierfabriken; die Presswalzen dürfen keinen Manchonüberzug haben, so dass der Filz die Pressen genügend nass verlässt und durch den Schläger andauernd gut reingehalten werden kann. Ein Verharzen ist dadurch gänzlich ausgeschlossen. Die Filze erreichen bei einmaliger Reinigung mit meiner Wäsche innerhalb acht Tagen eine Betriebsdauer von sechs Monaten und mehr. Die Stoffgewinnung beträgt bei einem Filter von 2 m Trommeldurchmesser und 2,6 m Breite 600 bis 1000 kg tr. ged. Stoff in 24 Stunden, welcher aus den Abwässern zweier Abpressmaschinen von zusammen ca. $4^1/_2$ Waggon Tagesproduktion gewonnen wird. Für eine Tagesproduktion von 10 Tonnen tr. ged. Zellulose und etwa 3 bis $3^1/_2$ cbm Abwasser pro Minute dürfte ein Filter mit 2 m Trommeldurchmesser und 2,6 m Breite vollkommen genügen; es empfiehlt sich jedoch, die Pumpe, sowie den Raum für die Aufstellung eines zweiten derartigen Apparates passend zu bemessen.

Was die tägliche Gewinnung des Fangstoffes anbelangt, so ist diese ganz verschieden und ist hierin einzig und allein die Fabrikationsweise ausschlaggebend. Bei rationellem Arbeiten ist die Stoffgewinnung minimal, und es ist daher bei grosser Stoffgewinnung der Füllner-Filter immer die beste Kontrolle für ein richtiges Arbeiten in der Fabrikation, die den Fabrikanten jederzeit Veranlassung giebt, einem grossen Stoffverluste auf den Grund zu gehen."

Der Füllner-Filter mit Tittelscher Filzwäsche und Transporttuch (Fig. 279) besteht aus einer an den Stirnseiten offenen Filtertrommel d in Verbindung mit dem Walzensystem b b, über welches sich ein endloser Filz a um den Umfang der Filtertrommel beständig fortbewegt. Faser- usw. -Stoffe der durch die Rinne e, den Fangtrichter s, den Zwischenkanal s_1 und den Kasten f geleiteten Abwässer bleiben an dem

Digitized by Google

Filz haften, und das filtrierte Wasser dringt durch den Filterfilz in das Innere der Trommel und wieder durch ihre offenen Stirnseiten nach aussen. Die am Filz aufgeschwemmte Stoffschicht wird in der Presse P entwässert, von dem Umfange der oberen Presswalze durch den Schaber g in Form von Schabstoff abgeschabt und in einem Stoffkasten (s. Fig. 278) gesammelt.

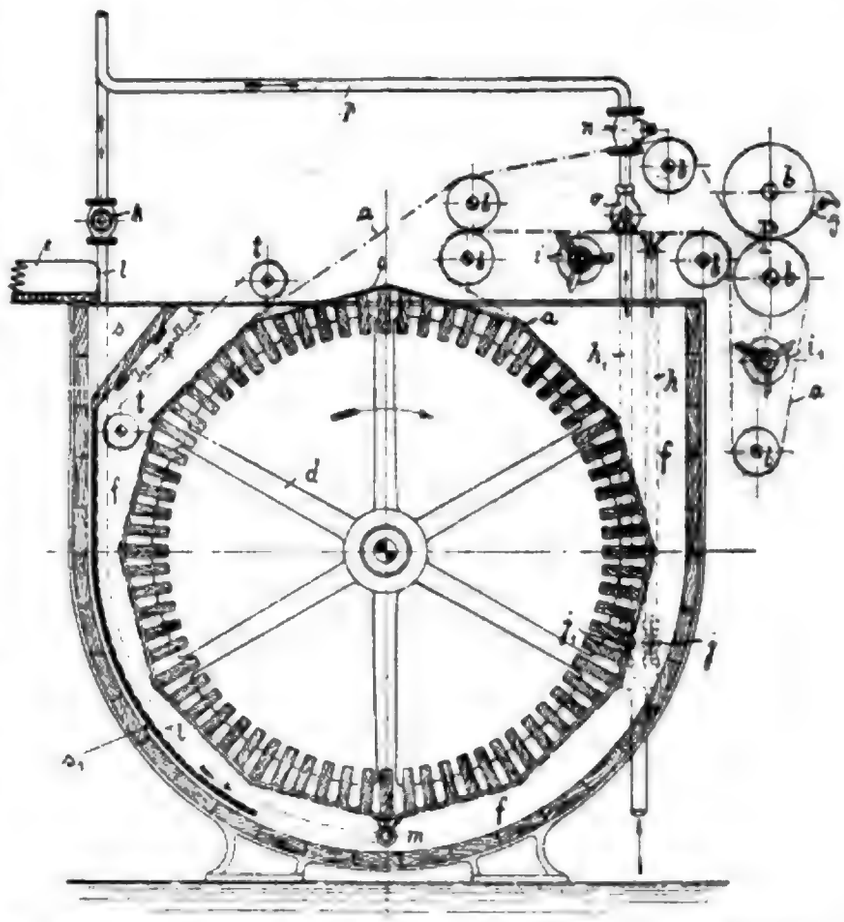


Fig. 279. **Füllner-Filter mit Tittelscher Filzwäsche und Transporttuch.** Querschnitt durch den Apparat.

Bei diesem Vorgange wird der Filz trotz der aus zwei Spitzrohren hh¹, der Presse bb und dem Filzschläger i bestehenden Waschvorrichtung (Fig. 279), welche den Filz beständig wäscht, durch die in den Abwässern enthaltenen Unreinigkeiten in einer verhältnismässig kurze Zeit dauernden Filtrierung zunehmend undurchlässiger, so dass er die so wertvollen Fasern im ganzen Umfange nicht mehr aufzunehmen imstande ist. Dadurch sinkt naturgemäss die Produktion des Apparates.

Um zu vermeiden, dass die Leistungsfähigkeit des Füllner-Filters quantitativ wesentlich abnimmt, musste der Filz öfter gewechselt und durch einen bereit gehaltenen neuen ersetzt werden.

Durch die Filzwäsche, Patent Tittel, wird dieser Nachteil beseitigt, indem die notwendige gründliche Reinigung des Nassfilzes, ohne dass derselbe aus dem Apparat herausgenommen zu werden braucht, in sehr kurzer Zeit und in vollkommener Weise besorgt wird.

Zwecks Auswaschens wird der Filz nach Unterbrechung des Stoffwasserzuflusses und Ablass des vorhandenen Wassers bei Weiterdrehung der Filtertrommel an seiner Aussenseite mit Dampf und sodann wie bisher mit Wasser, ferner an seiner Innenseite „mittelst durch Dampf erwärmtes Wasser gereinigt."

Die zur Durchführung des Verfahrens dienende Einrichtung besteht in Verbindung der vorhandenen Spritzrohre h und h_1 und deren beiden Wechseln jj_1 aus einem mit Ventil k versehenen, bis unter die Filtertrommel d geleiteten Dampfrohr l, das ein mit Löchern versehenes, am Ende abgedichtetes Spritzrohr m trägt, welches sich unter dem Filz über dessen ganze Breite erstreckt, ferner aus einer vor dem Rohre l abzweigenden Dampfleitung p, die mit einem Ventil n versehen ist und gemeinsam mit dem oberen Spritzrohre in ein Mischventil o mündet.

Sobald der Nassfilz a undurchlässig erscheint, wird der durch die Rinne e geleitete Stoffwasserzufluss eingestellt und das im Kasten f befindliche Wasser abgelassen. Während die Filtertrommel in steter Bewegung bleibt, werden die Ventile jj_1 und n geöffnet und das Waschwasser im

Digitized by Google

Trog durch Aufsetzen eines Brettes beim Auslauf auf ca. 30 cm geschwellt; sodann wird das Ventil k geöffnet, wodurch das Wasser im Troge erwärmt und die den Filz füllenden Stoffe aus diesem ausgewaschen werden.

Dieses Auswaschen wird durch die Wirkungsweise der Mischbrause o, welche heisses Wasser mit grosser Heftigkeit an die Innenseite des Filzes spritzt, beschleunigt. Die Pressung zwischen den Walzen b b soll während des Waschens möglichst verringert und erst beim Spülen wieder vergrössert werden.

Das gesamte Verfahren zum Waschen des Nassfilzes, während dessen die Filtertrommel in steter Bewegung bleibt, dauert nur kurze Zeit.

Bei einer gründlichen Waschung, welche jeweils Sonntags vorgenommen werden muss, wenn der Füllner-Filter ausser Betrieb ist, ist der Waschprozess folgender:

Der Filz wird zwei Stunden mit heissem Wasser, in welchem 2—3 kg Tonin oder etwas Soda und Ton aufgelöst sind, gewaschen. Hierauf macht man die Ausfluss-Oeffnung auf, lässt das heisse Wasser heraus, öffnet beide Spritzrohre h und h_1 und lässt den Filz eine halbe Stunde in heisser Spülung laufen. Der Filz muss beim Waschen so lose wie irgend möglich sein.

In der Woche wird der Filz höchstens einmal gewaschen (jeweils Mittwochs) und zwar nicht länger als eine Stunde, auch gibt man in diesem Falle nur die Hälfte bezw. nur 1 kg Tonin zu.

Zur noch wirksameren Reinigung des Filzes ist noch ein zweiter Filzschläger i_1 und für sichere Aufnahme des Stoffes das Transporttuch t von Herrn Tittel zugefügt.

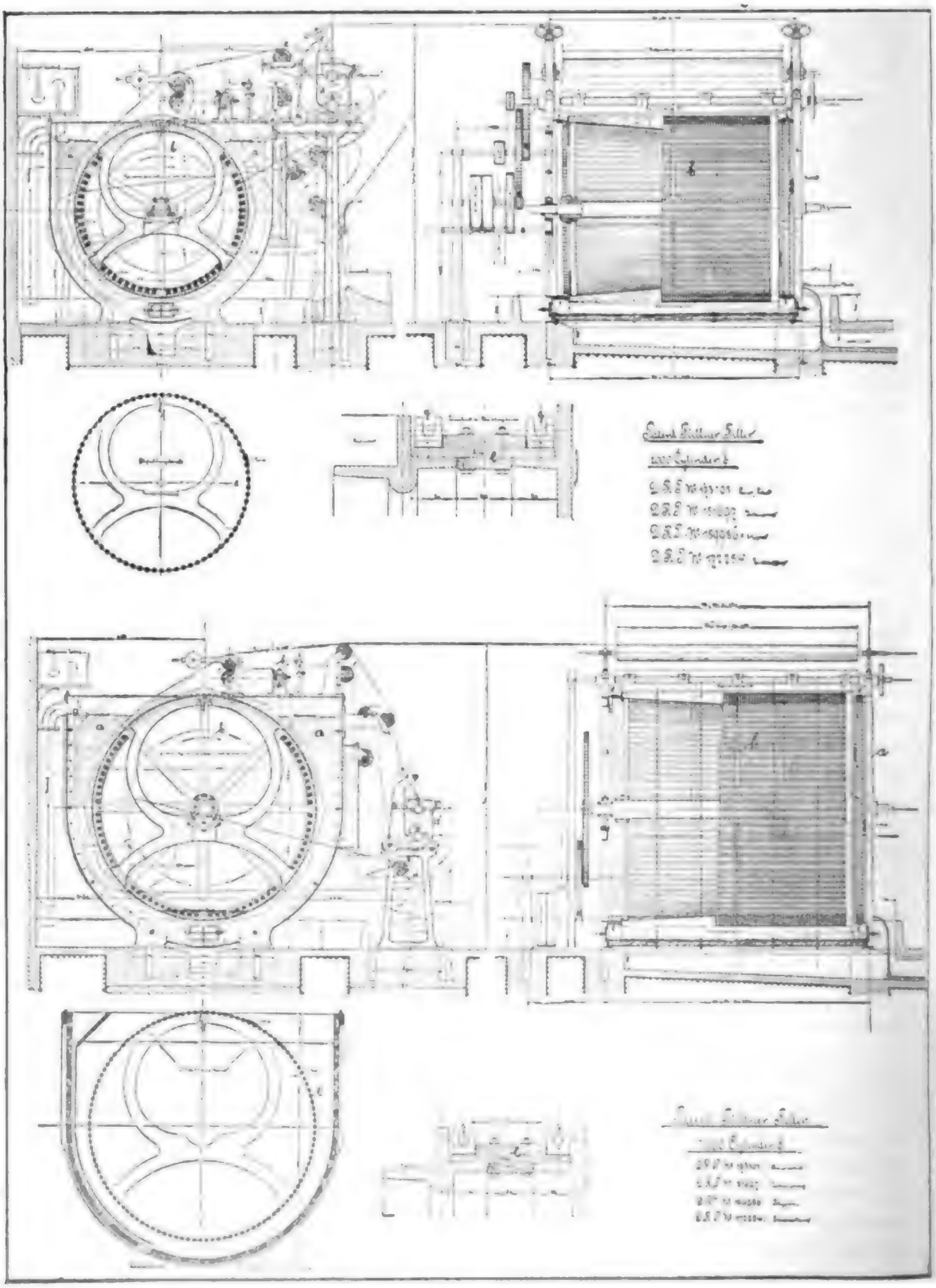
Ein Uebelstand stellte sich im Laufe der Zeit noch an den Füllner-Filtern heraus, nämlich der schwierige Wechsel der Filze. Die Abdichtung des Stoffaufnahmezylinders bedingte nämlich, dass die Zylinder und die seitlichen Gestellwände des Apparates mit genau zueinander passenden, wenige Millimeter voneinander stehenden zylindrischen Dichtungsringen versehen und mit einem Dichtungsband überdeckt wurden. Der geringe Zwischenraum verlangte, dass der schwere Zylinder beim Filzwechsel angehoben werden musste. Diesem Uebelstand ist durch einen patentierten, am ganzen Umfange einschiebbaren und herausziehbaren Dichtungsring nach Patent Günther abgeholfen. Nach Herausziehen dieses Dichtungsringes entsteht ein genügender Zwischenraum zum Hineinbringen und Wechseln der Filze, sodass ein Anheben des Zylinders entfällt. Die Firma J. M. Voith in Heidenheim hat sowohl Lizenzen mit H. Füllner-Warmbrunn als mit Herrn Günther auf dessen Dichtungsring und ein weiteres Patent (einer hohlen schweren Welle) abgeschlossen und führt die Füllner-Filter für Süddeutschland mit diesen Verbesserungen bis zu 3 m Durchm., 3 m Trommellänge (28,5 qm Filterfläche) und 2500 l Papierfabrik-Abwässer pro Minute aus. Bei lose gewebtem Filz und langfaseriger Zellulose dürften leicht 50 und mehr Prozent Wasser durchgehen.

Inzwischen hat die Firma H. Füllner-Warmbrunn, die sich den eigenen Vertrieb ihrer Füllner-Filter überallhin vorbehalten hat, einen neuen Dichtungsfilz patentieren lassen, der geeignet ist, bei 60 mm Dichtungsringentfernung genügenden Widerstand gegen den hydraulischen Druck zu bieten. Damit ist die Schwierigkeit des Filzeinziehens und Filzwechsels glatt beseitigt.

Taf. 280 zeigt Quer- und Längsschnitte durch neueste Füllner-Filter, oben für $2^1/_2$ m, unten für 3 m Durchm. Die Konstruktion des Dichtungsfilzes, der mit kurzen Holzbrettchen innen und längeren Holzbrettchen aussen versteift wird, ist in vergrössertem Massstabe separat gezeichnet.

Es ist also gelungen, nicht nur die Faserstoffe aus den dünnen Abwässern der Zellstofffabriken ohne Schwierigkeit zu beseitigen, sondern die Rückgewinnung sogar rentabel zu machen. Wenn es sich darum handelt, die Stoffablagerungen aus den Absitz- oder Vorratsbassins der starken Ablaugen zu gewinnen, so würde sich dazu ein Waschholländer in Ver-

Digitized by Google



Taf. 280. **Patent-Füllner-Filter.** 1907.

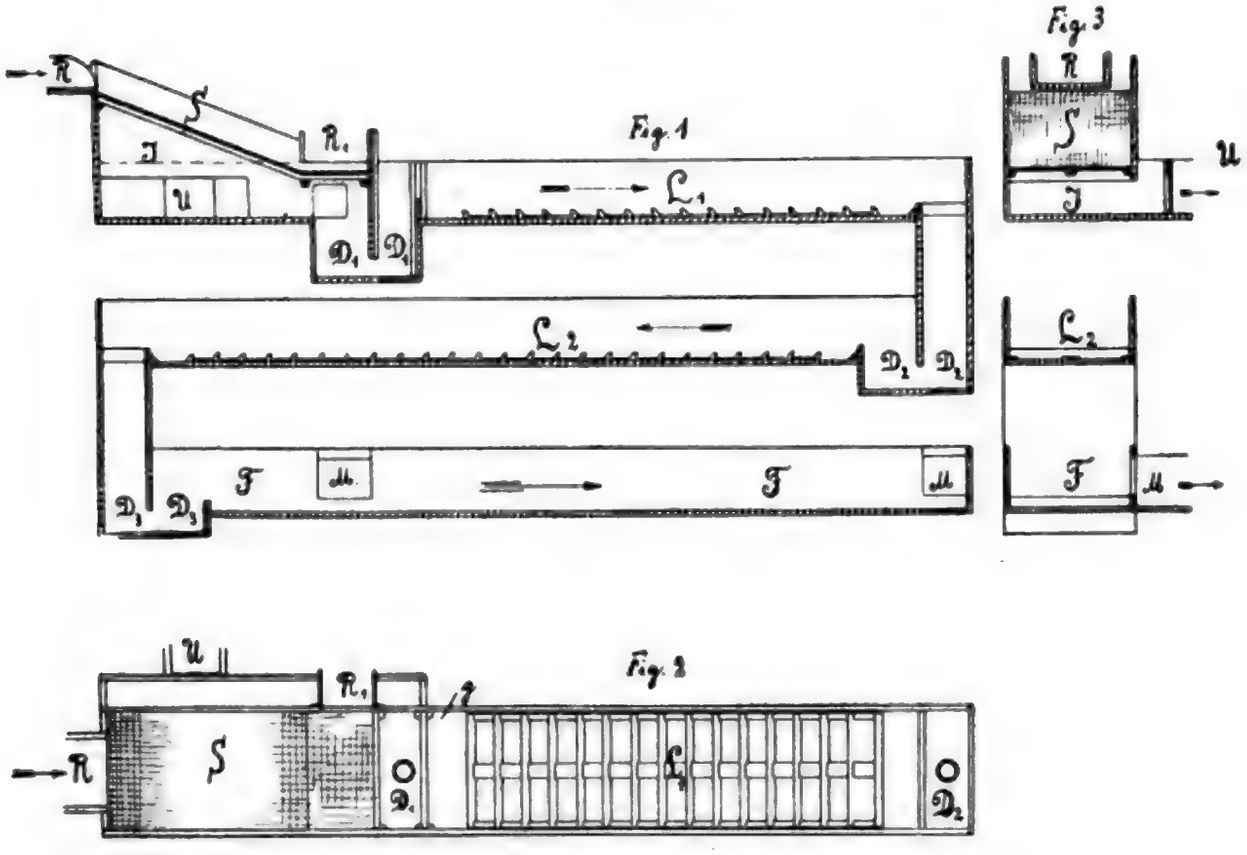
Digitized by Google

bindung mit einer Rundsiebentwässerungsmaschine oder statt dessen wieder mit einem kleineren Füllner-Filter ganz gut eignen. Diese Stoffablagerungen der Vorratsbassins könnte man vielleicht jede Woche nach Abstellen der grossen Stoffentwässerungsmaschinen nach entsprechender Verdünnung durch die vorhandenen grossen Füllner-Filter führen und so ohne besondere Maschinen-Einrichtungen zurückgewinnen.

Stoff-Regenerator (System Tittel).

Oest.-Ung. Patente 26372 und 33805 und Patente in allen übrigen Kulturstaaten angemeldet.

Die hohe Leistungsfähigkeit des Füllner-Filters liess den Gedanken aufkommen und verwirklichen, die Abwässer der Papier- und Zellstofffabriken von Schmutz und groben Schwimm- und Schwebestoffen, die den Wert des Fangstoffes sehr herunter-setzen, vor dem Passieren des Füllner-Filters zu reinigen.



Tafel 281. **Stoff-Regenerator.** (System Tittel.)

Das Abwasser tritt durch Rinne R Fig. 1, 2, 3 der Taf. 281 auf ein geneigtes Sieb S, fällt in den Kasten I, von da durch Siphon D_1 auf eine Sandfangrinne L_1, durch Siphon D_2 über eine Sandfangrinne L_2 und durch Siphon D_3 in den Vorratskasten F mit Abflussrinnen M nach dem Füllner-Filter.

Auf dem Siebe S werden grobe Schwimm- und Schwebestoffe zurückgehalten und durch Rinne R_1 entfernt. Im Kasten I sammeln sich flüssige und feine Schwimm- und Schwebestoffe (Fette, Harz etc.), die von Zeit zu Zeit durch die Rinne U mit einem Schieber abgelassen werden. Auf den Sandfängen L_1 und L_2 bleiben Sand und feine schwere Unreinigkeiten zurück, so dass die Abwässer bei M nur mit schwebenden Fasern und feinen Teilen zum Ablauf kommen.

Nach der Erfahrung wird der so gereinigte wiedergewonnene Stoff ganz wesentlich höher zu bewerten sein. In einer Feinpapierfabrik, meint Tittel, steige der Wert von M 5.10 auf M 25.50 pro 100 kg trocken gedachten wiedergewonnenem Stoff, also auf das Fünffache, während der Zellulosefangstoff von M 5.10 auf M 8.20 im Werte steige.

Digitized by Google

Tittel hatte die Güte, dem Verfasser mehrere Jahresberechnungen des wiedergewonnenen Stoffes einer Zellstofffabrik zuzusenden, wonach auf 12800 t tr. ged. Holzzellstoffproduktion 172,25 t wiedergewonnenen gereinigten Stoffes kommen, d. h. man hat 1,35 pCt. der Gesamtproduktion an gutem Faserstoff aus den Abwässern zurückgewonnen; in Strohstofffabriken kann man auf 3—4 pCt. Fangstoff, welcher aber nur geringen Wert hat, rechnen. Bei Herstellung feinen Holzschliffs wird nach Tittels Erfahrung 6—9 pCt. der Produktion als Fangstoff gewonnen.

Abgesehen von dem pekuniären Gewinn hat man diese Stoffe vor dem Einfliessen in den Fluss bewahrt, also das Abwasser von Fasern befreit.

Uebrigens ist zu bemerken, dass die einzelnen durchschnittlichen Monats-Wiedergewinnungszahlen bei Holzzellulose nach Tittels Berichten von 0,2 bis 2,4 pCt. der Monatserzeugung wechseln, ein Zeichen, wie verschieden sich die Faserverluste bezw. die Flussverunreinigungen durch Fasern je nach dem Gange der Fabrikation bei qualitativ wechselnden Rohstoffen und jeweiliger Beschaffenheit der Wasch- etc. Einrichtungen der Fabrik in Wirklichkeit stellen. An diesem Stoffgewinn erkennt der Betriebsleiter sofort, wie die Rohmaterialien beschaffen sind und ob irgend etwas an den Einrichtungen in Unordnung ist.

Die Terpentinölgewinnung bei der Natronholzzellstoffherstellung.

Bei Verarbeitung harzreicher Nadelhölzer durch das Aetznatronverfahren zu Zellstoff hat zuerst Dr. M. Faudel in der Zellulosefabrik Danzig (um 1875) Terpentinöl gewonnen.

Die liegenden Zellstoffkocher (Dresel, Lee etc.) mit Dampfdom sind besonders geeignet zum Abtreiben der beim Kochen des Holzes mit Aetznatronlauge frei werdenden Wasser- und Terpentinöldämpfe. Das Terpentinöl verflüchtigt sich bei Eintritt der ersten Dampfspannung bis zu etwa 6 Atm. Ü. gesteigertem Druck. Zieht man zu Anfang der Kochung mittelst eines Rohres von etwa 20 mm Durchm., das an der höchsten Stelle des Domes mit einem Hähnchen angeschlossen ist, die Dämpfe durch eine Kühlschlange von etwa 1 qm Kühlfläche, welche in einem Bottich mit unten eintretendem und oben abfliessendem Kühlwasser angeordnet ist, so tropft am Auslauf der Schlange eine Flüssigkeit ab, die sich, in einem weiteren Bottich aufgefangen, in eine untere milchige Flüssigkeit und eine obere Terpentinölschicht sondert. Das Terpentinöl kann nun, in Glasballons (40—50 l Inhalt = 35 bis 40 kg Gewicht) umgefüllt, entweder direkt verkauft werden, oder man lässt es in den Glasballons längere Zeit durch das Sonnenlicht bleichen, wobei es ganz helle Farbe annimmt, oder man destilliert es vor dem Verkaufe nochmals um.

Je nach dem Harzgehalt der Hölzer kann man aus den Nadelholzspänen von 1 rm Nadelholz 5—0,8 kg rohes Terpentinöl gewinnen.

Auch bei Anwendung des Sulfatverfahrens kann man das Terpentinöl gewinnen, aber es geht ein Teil der unangenehm riechenden, sich beim Kochen des Holzes bildenden Verbindungen in das Terpentinöl über. Durch längeres Stehen an der Luft in offenen Ballons verliert sich jedoch der Geruch. Knösel empfiehlt* das Schütteln und Offenstehenlassen der Ballons in der Sonne oder das Schütteln nach Zugabe von etwas Chlorkalklösung, wodurch allmählich die Gerüche verschwinden.

Nach Faudelschem Vorbild haben sich die in den 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts arbeitenden Natronzellstofffabriken mit solchen Terpentinölgewinnungs-Einrichtungen versehen und dadurch ihren Fabrikationsgewinn etwas erhöht.

Da Terpentinöl zu den feuergefährlichen Stoffen gehört, so ist darauf zu achten, dass das erwähnte Dampfableitungsrohr mit etwas Gefälle nach einem feuersicheren Nebenraum geführt wird, in welchem die Kühl- und Sammelbottiche, sowie der etwaige

* Cellulosefabrikation. Max Schubert. III. Auflage. Berlin W. Verlag von M. Krayn. 1906.

Digitized by Google

Umdestillierapparat und die Aufnahmeballons für das Terpentinöl Platz finden.

Bei der Wiedergewinnung der Laugen der Sulfitkocherei bilden sich geringe Mengen wohlriechender ätherischer Oele, die als dünne Schicht obenauf schwimmen. Ob dieselben verwendet worden sind, ist mir unbekannt.

Verwertung der Abfälle der Zellstofffabrikation.

Die Strohstoff- und Holzzellstofffabrikation hat nicht unerhebliche Mengen Abfallstoffe, die sich als ungare Knoten, Unkraut, Aehren etc. des Strohes und als undurchkochte Aeste des Holzes nach dem Kochen, Zerfasern und Sortieren ergeben. Diese Abfälle werden von vielen Fabrikanten, denen es auf Herstellung von Ia. Stoffen ankommt, an Packpapier- und Pappenfabrikanten verkauft.

In sehr grossen Zellstofffabriken handelt es sich indes um so bedeutende Mengen dieser Stoffe, dass man sich nicht damit begnügt, dieselben auf so mühelose Weise fortzuschaffen, sondern sie selbst in IIIa. Stoff und sogar in Packpapier weiterverarbeitet.

Zur Verarbeitung dieser Abfälle in Stoff haben sich mehrere Einrichtungen bewährt.

Bei der Strohstofffabrikation wird sich das Zerquetschen der Abfälle auf Kollergängen mit schweren, scharfen Quarzsandsteinen und nachheriges Mahlen in Holländern oder auf Raffineuren gut eignen.

Auch die Aeste etc. der Holzzellstofffabrikation lassen sich nach diesem Verfahren in einen festen Packstoff verwandeln.

Verfasser führte 1888 in einer Sulfitzellstofffabrik das Kollern der vom Kleine-Kirchner-Quirl (Separator) abfallenden Aeste und aller übrigen Abfälle und Schmutzstoffe ein und ermittelte nach Jahresdurchschnitten, dass 8—9% mehr Stoff (an IIIa.) aus dem Holze von der Fabrik gewonnen wurde, welcher früher grösstenteils unter den Kesseln mit geringem Nutzen verbrannt worden war.

Es war möglich, nach weiterer Bearbeitung dieses Stoffes im Holländer etc. eine Art Kraftpapier, welches beim Glätten eine charakteristische fleckige Musterung annahm, herzustellen, welche damals als eine Neuheit vom Londoner Markt willig aufgenommen und gut bezahlt wurde.

Will man die Abfälle der Sulfitzellstofffabrikation in besseren Packstoff umwandeln, so kann man sie auch auf Spanschleifern* zu Stoff schleifen und erhält einen langfaserigen Stoff, der harte, zähe Papiere ergibt.

Einen Mittelweg zwischen dem Quetsch- und Schleifverfahren hat Herr Berthold Ziegler, Inhaber der Firma J. Ziegler-Thoma in Todtnau (Baden) eingeschlagen. Ziegler und einige andere Fabriken benutzen das Verfahren seit vielen Jahren mit Vorteil.

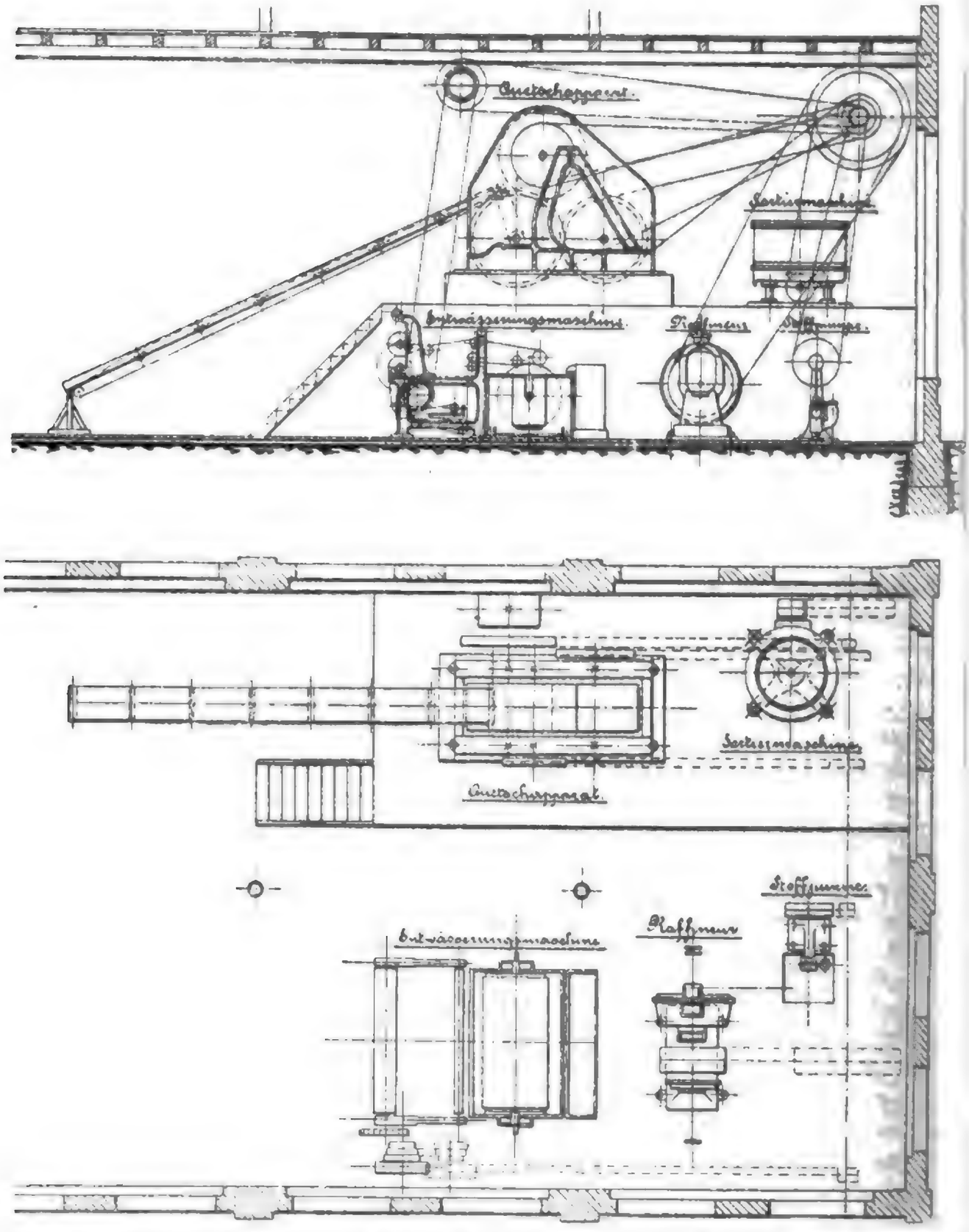
Taf. 282 zeigt eine Voithsche Anlage oben im Aufriss, unten im Grundriss. Die von guten Fasern befreiten Aeste etc. werden durch das geneigte Fördertuch (links) in den Quetschapparat geführt und hier zwischen 3 mit verschiedener Geschwindigkeit angetriebenen, geschärften Granitwalzen zerquetscht und zermalmt. Der vorzerfaserte Stoff wird, etwas verdünnt, in einem Nacke-Raffineur weiter zerfasert und durch eine Stoffpumpe auf eine Schleudersortiermaschine, System Ziegler, geschafft und hier, mit viel Wasser verdünnt, von groben Teilen befreit. Der sortierte, langfaserige, hell-ledergelbe und feste Stoff wird auf einer Entwässerungsmaschine in Schabstoff oder Rollen als Packpapierstoff oder auch direkt in Pappen umgewandelt. Das von der Sortiermaschine absortierte Grobe wird dem Raffineur nochmals zugeführt.

Die dargestellte Einrichtung bedarf nach Zieglers Angabe zum Betriebe 25—30 PS, sie liefert 2500—3000 kg tr. ged. Stoff in 24 Stunden. An Lohn-, Stein-, Sieb-, Filz-, Schmiere- etc. Auslagen sind 15 bis 25 Pfg. pro 100 kg tr. ged. Stoff zu rechnen.

Herr Berthold Ziegler hatte die Güte, dem Verfasser Proben grober, von guter Faser befreiter Holzäste etc. zu senden, die ihre Herkunft aus einer Zellstofffabrik, die

* Man vergleiche Abschnitt III A, S. 49, 50.

Digitized by Google



Tf. 232. **Aesteaufbereitungsverfahren System Ziegler.** Ausgeführt von J. M. Voith, Heidenheim a. d. B.

das Holz noch in Scheiben sägt, verraten. Der daraus erzeugte Stoff, in Blättern von etwa 200 g/qm Schwere, ist von fester, langaseriger Beschaffenheit und hell-ledergelb gefärbt. Nur eine feine Sprenkelung mit braunen Fleckchen (Astholzreste) zeigt dem Fachmann den Ursprung dieses zu starken Papieren und Pappen sehr geeigneten Stoffes.

Digitized by Google

Vorbedingungen

zur Anlage einer Zellstofffabrik.

1) Ausreichender und leichter Zugang der Rohmaterialien (Stroh, Holz) zu möglichst billigen Preisen.
2) Billige Kohlen bezw. Brennmaterialien.
3) Hinreichende Mengen geeignetes, klares Fabrikationswasser.
4) Genügender Absatz bei niederen Frachtkosten nach den Verbrauchsplätzen, daher
5) Lage an der Eisenbahn (womöglich Geleise bis in die Fabrik) oder an schiffbarem Flusse.
6) Möglichkeit des protestfreien Abflusses der Abwässer in einen grösseren Fluss.
7) Kontinuierlicher Betrieb, teilweise auch an den Sonn- und Festtagen.
8) Tüchtige Fabrikationsleiter, Beamte und Arbeiter.
9) Lage auf ausgedehntem, eigenem, von empfindlichen Nachbarn fernem Grund und Boden.

Kostenvoranschlag

einer älteren Aetznatron- Holzzelluloseanlage von 6 t Tagesproduktion mit Dampfbetrieb.*

Kapital

Grund und Boden	M	10 000
Gebäude	„	200 000
Maschinen und Apparate 20 Jahre Dauer**	„	260 000
Generator und Oefen 5 Jahre Dauer	„	55 000
Bauzinsen und Ingangsetzung	„	25 000
Betriebskapital	„	70 000
	M	620 000

Zins und Abschreibungen

Zins	5%	M	31 000
Abschreibungen Gebäude	2%	„	4 000
„ Maschinen	5%**	„	13 000
„ Oefen	20%	„	11 000
		M	59 000

Produktion 300 · 6 = 1800 t

Also Zins und Abschreibungen auf 1 t = **M 32,78.**

Gehälter:

Direktor	M	6000.—
1 Assistent	„	2000.—
1 Buchhalter	„	3000.—
1 Gehilfe	„	900.—
1 Maschinenmeister	„	1800.—
2 Schlosser, 1 Schmied	„	2250.—
2 Vorarbeiter	„	2500.—
1 Schreiner	„	750.—
1 Maurer	„	750.—
1 Sattler	„	750.—
1 Spengler	„	750.—
1 Kutscher	„	800.—
1 Kontorbursche	„	450.—
per Jahr	M	22 700.—

Löhne:

Holzschäler 25 Akkord	57	Ster	M	57.—
Holzzerkleinerung	8	Mann	„	16.—
zum Füllen u. Leeren	6	„	„	12.—
Kocher	2	„	„	5.—
Auslauger	2	„	„	4.—
Wascher	2	„	„	4.—
Nasspressen	6	„	„	12.—
dto.	6	Jungen	„	9.—
Stoffraum	1	Mann	„	2.50
Generator	4	„	„	10.—
Dampfm. und Kessel	4	„	„	12.—
Kaustizierung	6	„	„	15.—
Ofen Akkord	12	„	„	48.50
Platz	4	„	„	7.—
per Tag 24 Std.	88	Pers.	M	214.—

Auf 1 t Stoff Gehalt M 12.61, Lohn M 35.67.

Unkosten (aus der grossen Praxis entnommen):

Utensilien, Fabrik und Werkstatt	5 750 M
Material für Reparatur	8 500 „
Uebertrag	14 250 M

* Heute nur noch als Schema zu betrachten. Die Zahlen stammen aus den 70er Jahren.

** Ein sehr erfahrener Freund hält 20 Jahre Dauer der Maschinen für zu lang, die Abschreibung von 5% aber für zu niedrig.

Digitized by Google

Uebertrag	14 250 M
Schmiermaterial und Verpackung	3 750 „
Beleuchtung (Petroleum)	3 500 „
Handlungs-General-Unkosten, Reise etc.	10 000 „
Assekuranz und Steuern	6 500 „
Zusammen per Jahr	38 000 M

Auf 1 t Stoff M 21.11.

Kalkulation von 1 t tr. Stoff

a) ungebleicht:

11,5 rm Holz	M	75.—
150 kg Soda	„	30.—
450 kg Aetzkalk	„	9.—
2250 kg Kohle	„	36.—
Gehälter	„	12.62
Löhne	„	35.67
Unkosten	„	21.13
Zins und Abschreibungen	„	32.78
Selbstkosten	M	252.20
Unvorhergesehene Fälle	„	12.80
Zu rechnende Selbstkosten	**M**	**265.—**

b) 1 t tr. Stoff gebleicht:

Beim Bleichen gehen 6% verloren.

1 t gebleicht, Stoffpreis $\frac{265}{94}$	= M	281.92
200 kg Chlorkalk	„	40.—
2 Mann Lohn bei 2 t täglich $\frac{4}{2}$	„	2.—
	M	323.92

Zu rechnende Selbstkosten **M 324.—**

War es zu jener Zeit, als diese Kalkulation aufgestellt wurde, möglich

M 300 à t ungebleichte Zellulose

M 360 à t gebleichte Zellulose

zu erzielen, so ergab sich eine Rentabilität:

	Selbstkosten	Verkaufswert	Gewinn
1200 t ungebleicht	M 318 000	M 540 000	M 132 000
600 t gebleicht	M 194 400	M 216 000	M 21 600
	M 512 400	M 756 000	M 153 600

Die Verhältnisse haben sich bezüglich der Verkaufs- aber auch der Selbskostenpreise sehr bedeutend verschoben, wie aus den folgenden Aufstellungen zu ersehen ist.

Kalkulationen der Zellstoffe.

Kalkulation 1 t Natron-Holzzellstoff.

Wirkliche Erfahrung, Ende der 70er Jahre.

Zellulosefabrik 4¼ t Tagesproduktion

4 liegende Kocher 1,25 m Durchm. 12 m lg.

Material- und Geldverbrauch:

11,5 rm Kiefernrollenholz	M	75.
200 kg (50/52°) Soda à % M 20.—	„	40.
650 kg gebr. Kalk à „ „ 2.—	„	13.
3,5 t Kohlen à t „ 16.—	„	56.
Gehälter und Löhne	„	47.—
Gesamt-Unkosten	„	29.—
Zins und Abschreibungen	„	45.—
Gesamtselbstkosten 1 t Stoff	M	305.—

Bleichen von 1 t Zellulose.

Ungebleichter Stoff 1,1 t à 305	M	335.50
Chlorkalk 300 kg à % 20	„	60.—
Lohnzuschlag	„	8.—
Unkosten, Zins u. Abschreibungen	„	16.50
Gesamtselbstkosten 1 t gebl. Stoff	M	420.—

In jener Zeit war der Verkaufspreis für 100 kg ungebl. Ia. Natronzellstoff M 40.—, für gebl. Ia. M 52.—

Es konnte bei ungestörter Arbeit durch Verkauf von 1 t lufttr. Zellstoff 95 bis 100 M verdient werden, doch war es wohl wenigen Fabriken möglich, diesen Gewinn wirklich zu erzielen, da grosse Umbauten und längere Reparaturen immer Unterbrechungen der Arbeit brachten.

Die wenigen Natron-Holzzellstofffabriken arbeiten seit den 80er Jahren wohl zumeist nach dem Sulfatverfahren und in wesentlich

Digitized by Google

grösserem Umfange, man hat mehr Ausbeute, ferner weniger Chemikalien und Kohle nötig, und es wird ganz bedeutend an Löhnen und sonstigen Unkosten gespart.

Besonders günstig sind die Fabriken holzreicher Länder daran; daher kommt es, dass der Marktpreis des Natronstoffes im Welthandel unter die Hälfte der früheren Herstellungskosten heruntergegangen ist.

Kalkulation 1 t Sulfitzellstoff.

Ende der 80er Jahre.

Sulfitzellstoffanlage 2 liegende Kocher 12 m lang 4 m Manteldurchm.

I. Noch mit Stampfen

nach Mitscherlichscher Abeitsweise.

In $^1/_2$ Jahre 34 Kochungen à 9,5 t = 323 t tr. ged. Stoff.

2106 rm Rundholz (in Rinde gemessen)	à M 9.25	M	19 480.—
49,134 t Schwefel	à t 104.—	„	5 110.—
71,335 t Kalktuff	à t 4.80	„	333.—
1,200 t Salzsäure	à t 72.—	„	87.—
185,000 t Steinkohle	à t 24.—	„	4 440.—
Reparaturen		„	2 400.—
Gehälter und Löhne		„	11 680.—
Schmiere		„	50.—
Beleuchtung		„	560.—
Zins und Abschreibung		„	8 000.—
Summa Selbstkosten		M	52 140.—

Es ergab sich:

IIIa	5 pCt 16,15 t	à 100	M 1615
IIa	13,2 „ 46,636 t	à 140	„ 5969 M 7 584.—
Ia	81,8 „ 264,214 t	m. Selbstk.	M 44 556.—

1 t Ia. Stoff Selbstkosten **M 168.64**

II. Nach Einbau eines Kleine-Kirchner-Quirls und Beseitigung der Stampfen.

In einem weiteren $^1/_2$ Jahr 36 Kochungen à 10,4 t = 374,4 t tr. ged. Stoff.

2224 rm Rundholz		M	20 550.—
48,308 t Schwefel		„	5 025.—
71,666 t Kalktuff		„	344.—
Salzsäure		„	—.—
202,000 t Steinkohlen		„	4 848.—
Reparaturen		„	2 400.—
Gehälter und Löhne		„	10 800.—
Schmierung		„	63.—
Uebertrag		M	44 030.—
Beleuchtung		M	560.—
Zins und Abschreibung		„	8 610.—
Summa Selbstkosten		M	53 200.—

IIIa	8 pCt 29,952 t	à 100	M 2995
IIa	5 „ 18,720 t	à 140	„ 2621 M 5 616.—
Ia	87 „ 325,728 t	mit Selbstk.	M 47 584.—

1 t Ia. Stoff Selbstkosten **M 146.09**

Bei Vergleich dieser Kalkulationen ergibt sich eine Ersparnis von M 22.55 pro Tonne trocken gedachten Stoff.

Dieses günstige Resultat wurde nach Umbau des Fabrikteiles für Zerfaserung, Waschung und Entwässerung erzielt. Man erkennt geringeren Verbrauch an Holz, Schwefel, Tuff und Kohle pro Tonne Stoff. Die IIIa und Ia Ausbeuten waren gestiegen, IIa Ausbeute gefallen. Die Gesamtausbeute aus 1 rm Rohholz war von 153,7 kg auf 168,3 kg lfttr. Stoff gestiegen. Dies war die Folge einer milderen Kochung, Vermeidung aller Faserverluste beim Waschen und besonders der Wiederbenutzung des Waschwassers zur Verdünnung des Stoffes nach dem Zerfasern im Quirl. Nach diesem Umbau war es auch möglich, einen ganz geordneten ruhigen Betrieb bei Vermeidung von Fehlkochungen durchzuführen. Man erzielte ein stets gleichmässiges Fabrikat!

Um den gebleichten Stoff zu kalkulieren, muss man die IIa und IIIa Stoffe unberücksichtigt lassen und den letztgefundenen Preis für 100 kg ungebleicht Ia M 14.61 in Rechnung ziehen.

Rechnet man 6 pCt Bleichverlust* beim Mitscherlich-Stoff, so kostet der Rohstoff für

100 kg gebl.	$\frac{14{,}61}{0{,}94}$ =		M 15.54
Man brauchte 25 kg Chlorkalk	à $^0/_0$ 16	„	4.—
250 kg Dampf	à 0,3 Pfg.	„	—.75
Löhne, Gehälter und Kraft		„	1.31
Zins und Abschreibung		„	1.40

Kosten für 100 kg gebl. Stoff **M 23.—**

Es interessieren wohl die Verbrauchszahlen pro 100 kg ungebl. Gesamtstoffe.

* Ein in der Praxis stehender Freund rechnet erfahrungsgemäss bei 25 kg Chlorkalkverbrauch auf 100 kg gebleichten Stoff 8—10$^0_0$ Bleichverlust.

Digitized by Google

Im ganzen Jahre wurden für 697,4 t ungebl. Stoff 4330 rm ~ 3031 fm Holz verbraucht.

100 kg ungebl. Stoff erfordern also:

Holz 0,622 rm = 0,436 fm	M	5.75
Schwefel 14 kg	„	1.46
Tuff 20,5 kg	„	0.10
Kohle 55 kg	„	1.32
Löhne und Gehälter	„	3.23
Schmiere und Beleuchtung	„	0.18
Reparaturen	„	0.70
Zins und Abschreibung	„	2.38

100 kg ungebl. Sulfitstoff kosten **M 15.12**

Zieht man die III a und II a ab, so kosten 100 kg I a ungebl. $\frac{92\,140}{5899{,}42}$ = **M 15.65** im Jahresdurchschnitt.

Der gebleichte Stoff stellt sich durchschnittlich im Jahre auf **M 24.11.**

Kalkulation Ia gebleichten Sulfitstoffes einer Ritter-Kellner-Fabrik, Ende der 90er Jahre.

Jahresleistung 827 Kochungen, 9743,1 fm Holz in 1880,121 t ungebl. Stoff.

18,5 pCt des ganzen Holzes wurden in Scheiben gesägt (Sägmehl verbrannt), 81,5 pCt gehackt. Die gesägten Scheiben ergaben den besten, festesten Stoff.

1 Kochung 11,78 fm Holz à 193,1 kg ungebl. Stoff Ausbeute 2,273 t ungebl. Stoff.

Aeste, Ecken und Abfälle wurden zu II a und III a Stoff verkocht.

Es wurden 15 922,5 cbm Sulfitlösung hergestellt, d. h. für 1 fm Holz 1,64 cbm, für 1 Kochung 19,25 cbm, für 1 t Stoff 8,5 cbm.

Für 1 t ungebl. Stoff wurden verbraucht:

5,18 fm Holz à 100 kg	M	18.80	M	97.50
101,15 kg Schwefel	„	9.85	„	10.—
162,25 kg Kalkstein	„	1.—	„	1.65
Kohlen			„	26.40
Löhne und Gehälter			„	31.65
			M	**167.20**

Es konnten 80 t II a und III a für diesen Selbstkostenpreis verkauft resp. verwertet werden, und es wurden 1800 t ungebl. Sulfitzellulose gebleicht; diese ergaben 1706 t gebleichte Sulfitzellulose (~ 5,2% Verlust).

Für 1 t gebl. Stoff wurden verbraucht:

1,052 t ungebl. Stoff			M	177.—
Chlorkalk 158 kg à %	M	13.50	„	21.33
Löhne und Gehälter			„	13.—
Filze			„	1.17
Reparaturen			„	16.—
			M	**228.50**

Kalkulationszahlen für Strohstoff aus der Praxis.

Eine Strohstofffabrik I Mitteldeutschlands Rein-Sodaverfahren, 1000 t Jahresproduktion gebl. Strohstoff, um 1900.

Auf 1 t tr. ged. gebleichten Stoff:

2,273 t Stroh	à	32.00	M	72.75
0,250 t Ammoniaksoda	„	115.00	„	28.75
0,306 t Aetzkalk	„	14.40	„	4.40
0,160 t Chlorkalk	„	164.00	„	26.24
Kohlen			„	37.39
Löhne und Gehälter		23.63	„	
Reparaturen		8.50	„	
Betriebsutensilien		2.83	„	
Beleuchtung		1.82	„	
Schmiere		0.55	„	
Allg. Unkosten u. Fuhrwerk		8.44	„	
Feuer- u. Unfallversicherung		0.85	„	
Kranken-Versicherung		1.70	„	
Zinsen		8.95	„	57.27

Selbstkosten ohne Abschreibungen **M 226.80**

Eine Strohstofffabrik II, auch nach Rein-Sodaverfahren arbeitend, Ende der 90er Jahre, 977 t Jahresproduktion.

100 kg Stroh ergaben durchschnittlich 44,2 kg gebl. Strohstoff.

Für 100 kg Stoff waren nötig:

226,3 kg Stroh
10,4 „ Soda (frische)
25,7 „ Aetzkalk
26,0 „ Chlorkalk
1,3 „ Schwefelsäure

Selbstkosten pro 100 kg I a gebl. Strohstoff stellten sich nach Jahresdurchschnitt:

Stroh	M	6.10
Chemikalien	„	4.75
Löhne und Gehälter	„	3.53
Uebertrag	M	14.38

Digitized by Google

	Uebertrag M	14.38
Filze	„	0.08
Kohlen	„	2.94
Reparaturen	„	1.10
	M	**18.50**

Von einer Strohstoff-Fabrik III, Rein-Soda-verfahren liegen folgende Erfahrungsresultate nach mehrjährigem Durchschnitt vor:

100 kg Stroh ergaben durchschnittlich 40 kg gebl. Strohstoff.

Für 100 kg Stoff waren nötig:

250 kg Stroh
50 „ Sodaasche wiedergewonnen
21,8 „ frische Soda
41,7 „ Aetzkalk
15,5 „ Chlorkalk

Dieselbe Fabrik III änderte ihr Verfahren in das Sulfatverfahren um.

100 kg Stroh ergaben durchschnittlich 40 kg gebl. Strohstoff.

Für 100 kg Stoff waren nötig:

250 kg Stroh
66 „ Schmelze (wiedergewonnen)
6 „ Soda (frische)
28,4 „ Sulfat (frisch)
32,6 „ Aetzkalk
16,8 „ Chlorkalk

Kalkulation

einer modernen Sulfitzellulosefabrikanlage von 10,000 kg Tagesproduktion bei 350 Arbeits-Tagen (Schnellkoch-Verfahren G. Türk).

Stoffergebnis pro Tag:

50% Ia Zellulose	=	5000 kg
30% Ib „	=	3000 „
12% IIa „	=	1200 „
8% Fangstoff und Abfälle	=	800 „
Summe	=	10000 kg

Kosten der Anlage und die hierfür zu rechnenden Amortisationen:

Gebäude 2% von 148000	= M	2960.—
Maschinen und Einrichtungen 10% von 293686	= „	29369.—
Summa	M	32329.—

Verbrauch:	Kosten auf 100 kg Stoff:	
0,72 rm Fichtenholz M 12.— per rm	M	8.64
100 kg Kohle M 180.— per 10 t	„	1.80
42 kg S.-kies M 15.— per 1 t	„	—.63
Kalk oder Kalkstein	„	—.12
Betriebsmaterialien	„	—.65
Reparaturen	„	—.65
Löhne	„	1.95
Fuhrlohn und Verladen	„	—.12
	M	14.56

Generalkosten auf 100 kg Stoff:

Gehälter	M	—.47	
Provisionen	„	—.09	
Reisespesen	„	—.07	
Versicherungen	„	—.10	
Arbeiter-Wohlfahrt	„	—.11	
Steuern	„	—.03	
Allgem. Unkosten	„	—.30	M 1.17
Amortisation auf 100 kg Stoff: $\frac{32359}{350 \cdot 100}$ =			M 0.92
Durchschnittl. Selbstkosten auf 100 kg Zellulose loco Werk			**M 16.65**

Die Zellstofffabriken.

Die ersten Zellstofffabriken bildeten Abteilungen bestehender Papierfabriken. Besonders die Strohzellstoff- oder Strohstoff-Fabrikation wurde in besonderen Anbauten, zum Teil sogar unter Benützung schon vorhandener Lumpenstoff-Zubereitungs-Apparate (Kocher, Halbzeug- und Bleichholländer etc.) der Papierfabriken betrieben.

In den 50er Jahren des 19. Jahrhunderts begann man alleinbestehende Strohstoff-fabriken zu errichten und den gewonnenen Stoff an Papierfabriken zu verkaufen. (Die Holzschleiferei wurde auch zunächst im direkten Anschluss an Papierfabriken betrieben. 1861 kam die erste Handelsholzschleiferei der Herren Kübler & Niethammer in Georgenthal, Sächs. Erzgeb., in Betrieb, der bald viele weitere Einzelwerke dieser Industrie nachfolgten). Die Natronholzzellstofffabrikation wurde zu Anfang der 70er Jahre zum Teil in Beiwerken, z. B. der M. Dreselschen, der Wolfswinkler und der Aschaffenburger

Digitized by Google

Papierfabriken, aber auch gleich in anderen Einzelwerken, wie Papierstoff-Fabrik Altdamm bei Stettin, bei Danzig, Kleinrückerswalde bei Buchholz in Sachsen betrieben. Die Sulfitzellstofffabrikation endlich ist von Anfang an in Einzelwerken: Hann.-Münden, Zell im Wiesenthal, Löhnberg etc. ausgeübt worden, was die Regel geblieben ist. Indessen gibt es auch eine Reihe Fabriken letzterer Art, die engen Anschluss an schon bestehende Papierfabriken fanden, wie Weissenborn, Cröllwitz etc. Die Zellstofffabrikationen bilden jetzt Grossindustrien für sich, und es seien nachfolgend einige ältere und neuere Pläne derselben gegeben.

Holzzellstofffabrik (Aetznatron-Verfahren) Ende der 1870er Jahre.

Räume waren zum Teil vorhanden, daher die Einrichtung nicht tadelfrei.

Fig. 283 zeigt einen Grundriss der Anlage mit einer Tagesleistung von $4^1/_4$ t tr. ged. ungebl. Stoff.

A Holzputzerei.
B Dampfkessel.
C Holzzerkleinerung mit a Holzhackmaschine im Erdgeschoss [1]), durch Transmission oder Dampfmaschine direkt getrieben, b Paternosterwerk, das die Hackspäne ins II. Geschoss hebt, wo die Mühle c [2]) zum Egalisieren der Späne steht. d ist eine Kippeinrichtung im I. Geschoss, um die Kochersiebe mit Spänen aus dem II. Geschoss füllen und einstampfen zu können.
D Betriebsdampfmaschine.
E Kocherraum der 4 Kocher e [3]), deren Kopfdeckel loszuschrauben sind und in den die mit Spänen gefüllten Eisenblechsiebe mittelst Wagen eingefahren werden.
F Raum für 4 grosse Kalzinieröfen i [4]) für wiedergewonnene schwarze Soda mit grossem Bassin am Kamin für alle zu regenerierenden braunen Laugen.
G Nachbrennraum für wiedergewonnene Soda.

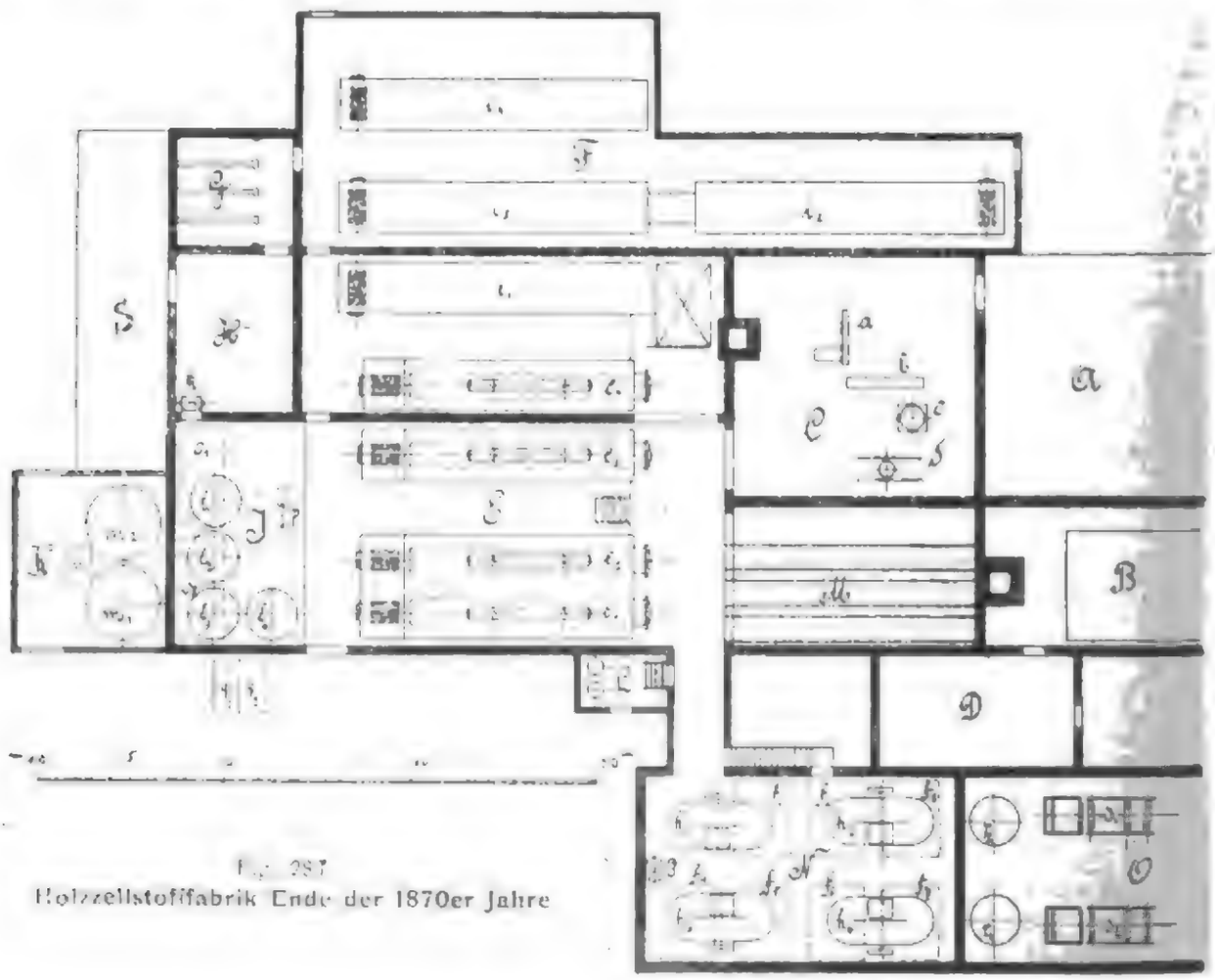


Fig. 283
Holzzellstofffabrik Ende der 1870er Jahre

Digitized by Google

H Vorratsraum für frische Soda und Aetzkalk. k Aufzug.

I Kaustizier-Einrichtung für die frischen Kochlaugen, l[5]) Laugenkochgefässe mit Rührwerken, o_1 Dünnlaugebassin, q_1 q_2 Sandfilter zum Klären der Frisch-Kochlaugen, o_2 Frischlaugenbassin, p Dampfpumpe zum Einpumpen der Frischlauge in die Kocher.

K Auswaschraum für die Kalkrückstände.

L Feuersicherer Raum für die Apparate der Terpentinölgewinnung.

M Raum zum Abstellen der mit Holz gefüllten Siebe, die in die Kocher kommen sollen, und der Siebe für gekochten Stoff.

N Entlauge- und Waschräume. Unten 7 Shanksche Auslaugekasten f[6]), oben 4 Waschholländer h.

O Entwässerungsraum mit Stoffbütten r und 2 Langsieb-Entwässerungsmaschinen.

S Schuppen für Material-Vorräte.

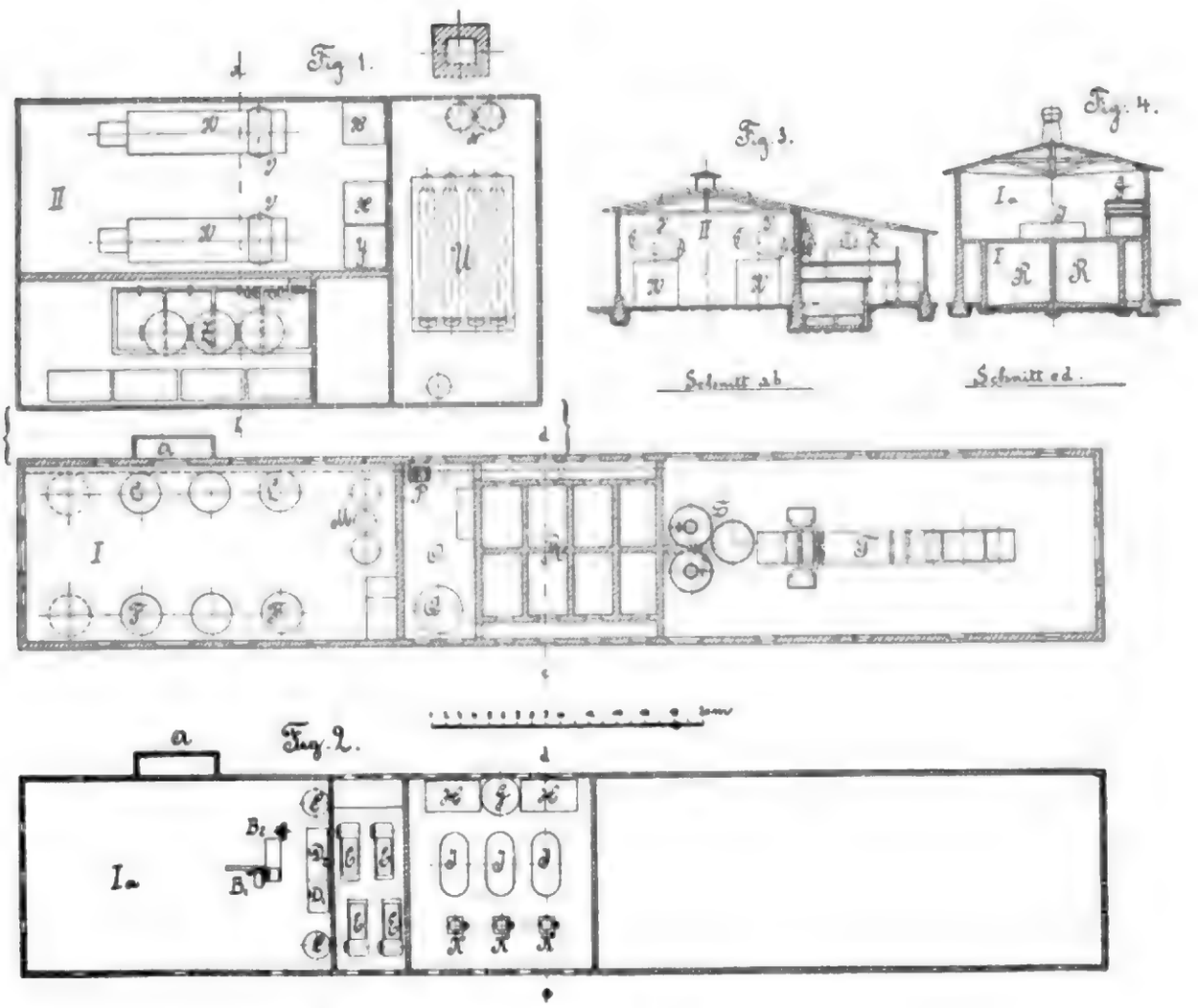
[1]) s. S. 157, Fig. 36; [2]) S. 163, Taf. 49; [3]) S. 367, Taf. 164; [4]) S. 196, Fig. 68 und 69; [5]) S. 272, Fig. 103 und 104; [6]) S. 186, Taf. 64.

Strohstofffabrik zu Anfang der 90er Jahre (Sulfat-Verfahren).

Taf. 284 Fig. 1 zeigt den Grundriss des Hauptgebäudes I für die Stofffabrikation und des Hauptgebäudes II für Laugenbereitung, Wiedergewinnung und Dampfkessel, Fig. 2 den Grundriss des Obergeschosses Ia für die Stofffabrikation, Fig. 3 Querschnitt durch das Gebäude II, Fig. 4 Querschnitt durch Gebäude I und Ia.

Die Anlage ist zur Herstellung von 8 t lufttr. ged. gebleichten Strohstoff bestimmt.

A Strohaufzug, B_1 Strohschneider [1]), B_2 Windfege[2]), CC Behälter der dünnen Ablaugen, D_1 Starklaugenbassin, D_2 Wasserreservoir, L Kocher[3]), F Ausblase- und Waschzylinder,



Taf. 284. **Strohstofffabrik für 8 t Tagesproduktion.**

Digitized by Google

M Konzentrationskörper (Verdampfer stehenden Systems Dahl), Q Stoffbottich für gewaschenen Stoff aus F, E Knotenfänger des aus Q aufgepumpten Stoffes, G Chlorkalkmühle, H Bleichlaugenbehälter, K Mühlen zum Feinmahlen des sortierten Stoffes, I Bleichholländer, O Raum für die Betriebsdampfmaschine, P Wasserpumpe, R Abtropfkästen für den gebleichten Stoff, S Stoffbütten, T Strohstoff-Entwässerungs- und Trockenmaschine, U Hochdruckkessel zur Erzeugung des Frischdampfes (8 Atm. Ü.) für den ganzen Betrieb, N Konzentrateure im Kesselhaus, welche die Eindickung der Lauge aus den Dahlschen Verdampfern M fortsetzen, V Röhrenkessel für eingedickte Lauge, die aus N in V gesammelt und eingespeist wird. Die Dämpfe dieser Ofenkessel V heizen die Apparate M und N. In den Oefen W[4]) wird die Dicklauge kalziniert und geschmolzen. Die Bassins X dienen zum Lösen der Schmelze. Die erhaltenen Schwarzlaugen werden in der Kaustizierstation Z in bekannter Weise in frische Kochlauge umgewandelt.

Espartostoff-Fabriken.

Um Espartostoff in rationeller Weise herzustellen, kann man sich ähnlicher Einrichtungen wie die Taf. 284 dargestellten bedienen. Die Kochkessel sind dann meist stehende sog. Speikessel, wie sie vorn S. 378 abgebildet sind. Dort sind auch Angaben über das Kochverfahren, wie es Mitte der 80er Jahre in England betrieben wurde, verzeichnet.

Stroh-Halbzellulose-Fabriken.

Vorn S. 77/78 waren bereits einige Andeutungen über das Verfahren für Strohhalbzellulose gemacht. Will man die Kochlaugen nicht regenerieren, so kommt man mit den verhältnismässig einfachen Einrichtungen einer Strohpapierfabrik aus: Häckselmaschine, Kocher mit Kalklösch-, sowie Aetznatronlöseeinrichtungen und Wasch- und Mahlholländer. Für einigermassen ausgedehnten Betrieb besonders da, wo wegen der Abwasserstörung Wiedergewinnungs-Einrichtungen geschaffen werden müssen, werden auch Strohhalbzellulose-Fabriken ähnliche Einrichtungen wie die Strohstofffabrik Taf. 284 erhalten müssen.

Rohrstoff-Fabriken.

Man hat das im Süden Europas in grossen Mengen wuchernde Pfeilrohr Arundo donax zu einem sehr schönen weichen Papierstoff umgewandelt. Da bei diesen und allen Rohrarten der Kieselsäuregehalt der Halme und Halmblätter einen ähnlichen Prozentsatz wie beim Stroh ausmacht, so werden auch die Rohrstoff-Fabriken nach dem Aetznatron- oder nach dem Sulfatverfahren arbeiten und deren Einrichtungen nach vorstehenden Plänen konstruiert werden müssen.

Kraftstoff-Fabriken.

Kraftstoff ist eine Halbzellulose aus Holz. Man kocht Holz mit schwacher Aetznatron- oder Sulfatlauge (oder mit für Natronzellstoff-Fabrikation schon beinahe erschöpften Ablaugen) nicht vollständig weich oder nicht fertig, wobei Druck und Temperatur nur auf 6—7 Atm. Ü. bezw. 164—170° C getrieben und die Kochzeit auf 4—5 Stunden ausgedehnt wird. Verfasser kochte dergleichen Stoffe versuchsweise schon in den 70er Jahren mit Laugen, die nur etwa bis 1,2% Aetznatron herab enthielten (s. vorn S. 350 Fig. 158).

Das Holz kann in zum Schleifen geeigneten grossen Stücken gekocht und der Stoff durch Schleifen gewonnen werden, oder man kocht das Holz wie bei der Zellulosefabrikation in Brocken, kollert und raffiniert den Stoff. Einige deutsche Kraftpapiere erreichen, ja übertreffen manchmal die schwedischen weltbekannten Fabrikate an Festigkeit und Güte.

Man kann die Anlagen, falls sie in bedeutendem Umfange betrieben werden sollen, ähnlich der Fig. 283 mit aufrechtstehenden oder auch mit liegenden rotierenden Kochern ausstatten.

Sulfit-Holzzellstofffabrik 1883.

Fig. 285 S. 605 zeigt den Grundriss einer Mitscherlich-Sulfit-Holzzellstofffabrik, ähnlich ungefähr wie sie vom Ingenieur Th. Winter, Zell im Wiesenthal 1883 vorgeschrieben und mehrfach gebaut wurden. Das hier gegebene Arrangement lässt Verdoppelung des Betriebes zu.

[1]) s. S. 51, Fig. 2; [2]) S. 144, Fig. 26; [3]) S. 374, Taf. 168 oder Kugelkocher. [4]) S. 204, Taf. 73.

Digitized by Google

A Kesselhaus mit Kesseln a, B 35 m hoher Kamin, C Dampfmaschinenhaus mit 50 PS Dampfmaschine, bei 1 Kocher nicht voll ausgenutzt, D Holzputzerei, E Schuppen mit 4 Kiesöfen i [1]), F Turmgerüst mit 2 etwa 30 m hohen Türmen t [2]), G erhöhter Sockel mit 4 Säurebottichen b, H Kocherhaus mit 12 m langem Kocher k [3]) von 4 m Durchm. und Wasserpumpe h, J Stampf- [4]), Wasch- und Entwässerungsraum mit Aufzug c für das in D geputzte Holz, welches im Obergeschoss auf Kreissägen in $2^1/_2$ — $3^1/_2$ cm dicke Scheiben zerlegt und oberhalb des Kochers gelagert wurde, s der Stampftrog, r Reinigungs-(Schwemm-)Rinnen, f Astfänger, o grosses Schaukelsieb mit geschlitzten Kupferplatten, q Haarsiebzylinder, p eine Filzpresse zur Auspressung des Stoffes in Brockenform.

[1]) s. S. 302, Taf. 133; [2]) S. 313, Fig. 140; [3]) S. 384, Taf. 177; [4]) S 483 erwähnt Die Schwemmrinnen sind ähnlich den Sandfängern der Papiermaschine wirkend, sie sind auch in der modernen Fabrikation als ausserordentlich wirksam vervollkommnet und vergrössert beibehalten, alle sonstigen ersten Sonderkonstruktionen der ersten Sulfitzellstoff-Zerfaserung, Reinigung und Entwässerung sind durch bessere Einrichtungen ersetzt, wie in diesem Kapitel vorn ausgeführt und aus einem nachfolgenden Plan des Herrn G. Türk-Karlsruhe für 10 t Tagesproduktion zu ersehen ist.

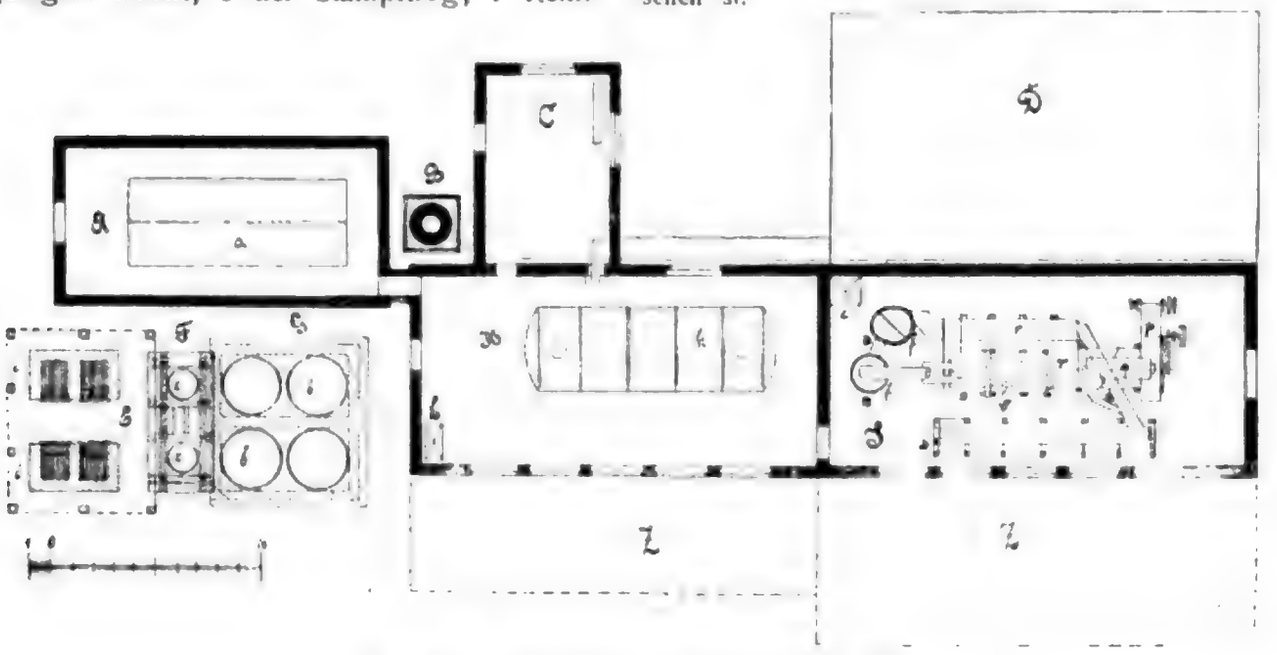


Fig 285. **Mitscherlichsche Sulfitfabrik 1883.**

Eine solche Anlage, für 2 Kocher und 2 Waschereien in den Anbauten Z erweitert, erlaubte ursprünglich eine Monatsproduktion von 50—60 t Sulfitzellulose, welche aber später bei Vermehrung der Säurebereitungs- etc. Anlagen auf das Doppelte gesteigert werden konnte.

Die Kalkulationen Ende der 80er Jahre S. 599 beziehen sich auf eine solche auf 2 Kocher erweiterte Anlage mit noch langsamer Arbeitsweise.

Ritter-Kellner-Sulfitfabriken.

Das seit Mitte der 80er Jahre in Oesterreich, Deutschland und im Auslande sehr in Aufnahme gekommene Ritter-Kellnersche Sulfit-Zelluloseverfahren lehnte sich bezüglich der Einrichtungen nicht zu seinem Nachteile an die Erfahrungen und Einrichtungen der Aetznatron-Holzzellstofffabriken, welche sich als praktisch und leistungsfähig erwiesen hatten an.

Dr. K. Kellner, der Erschaffer und Einführer dieses Verfahrens, zerkleinerte das Holz nach gründlicher Reinigung von Rinden und Aesten in Brockenform, er kochte in aufrecht stehenden, zylindrischen, innen verbleiten Kochern in einer schwefligsäure-reichen Lösung mit direktem Dampf von 5—6 Atm. Ueberdruck unter periodischem Abdrücken der freiwerdenden Dämpfe und schwefligen Säuren. Ursprünglich dauerte der Kochprozess 30 Stunden, später kürzte sich derselbe auf weniger

Digitized by Google

als die Hälfte Zeit ab. Wie bereits vorn S. 354/55 bemerkt, nannte man dieses Verfahren das Schnellkochverfahren zum Unterschiede von dem Langsamkochverfahren Mitscherlichs.

Für die Kochlösungsherstellung wurden meist die S. 326, Fig. 148/49 dargestellten Bottichapparate benutzt.

Der gekochte Stoff wurde unter ermässigtem Druck in Nebenbehälter oder Ausblasebottiche s. S. 399/402, wie sie später die Amerikaner annahmen, abgestossen und hier mehrmals gewaschen; das weiter folgende Zerfasern und Waschen geschah in Waschholländern. Auch bezüglich des Bleichens, Entwässerns und Trocknens hielt sich Dr. Kellner ganz an die Erfahrungen, die er als früherer Natronzellstoff-Fabrikant gemacht hatte.

Die in Deutschland Mitte der 80er Jahre entstandenen Ritter-Kellner-Anlagen fingen meist mit 3 Kochern von 3 m Durchmesser 6—7,5 m hoch an. Die Anlagen bestanden aus dem Kesselhaus, der Holzputzerei, der Holzzerkleinerung und Holzspansortierung, der Kocherei. Sie hatten ausser der Betriebsdampfmaschine noch Holländer, einen Kollergang und Entwässerungsmaschine ohne und mit Trockenapparat.

Auch die grösste Sulfitzellstofffabrik Waldhof bei Mannheim wurde 1883/85 nach dem Ritter-Kellner-Verfahren von Herrn W. Lenz gebaut und zu ausserordentlicher Leistungsfähigkeit gebracht.

Später wurden die Einrichtungen, wie sie sich unter den Mitscherlich'schen Zessionaren entwickelt hatten und wie sie in Ritter-Kellner'schen Anlagen sich bewährt hatten, vermischt angeordnet und sei im folgenden eine Anlage sog. Schnellkoch- oder gemischten Verfahrens wiedergegeben.

Sulfit-Holzzellstoff-Fabrik
Schnellkochverfahren G. Türk 1904.

Herrn Ingenieur G. Türk in Karlsruhe verdankt Verfasser den auf Taf. 286 S. 607 gegebenen Plan einer Fabrik für 10 t Zellstoff Tagesproduktion, wie sie von ihm vielfach projektiert und mehrfach ähnlich ausgeführt ist.

Oben Schnitt EF zeigt in der Mitte die 2 Kocher mit dem rechts daneben befindlichen Pumpenraum, zu beiden Seiten die Ansichten des Bleichraumes (links) und der Holzputzerei (rechts). Das Mittelbild zeigt den Schnitt ABCD durch die Schlemmrinnen im Obergeschoss und der Entwässerungsmaschine im Parterregeschoss, rechts daneben Schnitt durch den Elevator- und Stoffkastenraum und durch das Kocherhaus. Weiter rechts Ansicht der Türme 33 m hoch, des Kamins 45 m hoch und des Schwefelhauses; das dahinter befindliche Dampfkesselhaus ist ebenfalls mit eingezeichnet. Der Grundriss unten gibt ein deutliches Bild über die ganze Anlage; die Einschriften machen eine Beschreibung überflüssig, doch sei bemerkt, dass die Bleichholländer vorgesehen und in den nachfolgenden Baukosten eingeschlossen sind, da ein Teil der Zellulose gebleicht werden soll.

Türk veranschlagt diese Anlage ohne Grundstück wie folgt:

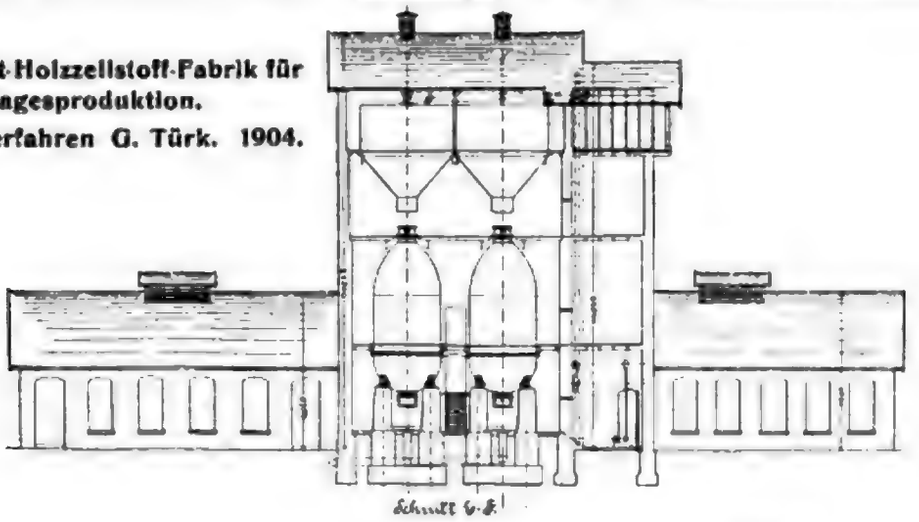
A. Gebäude	M	133
B. Brunnenanlage	„	8 000.—
C. Maschinenfundamente	„	6 200.—
D. Maschinen und Apparate	M	293 686.—
Zusammen	M	441 340.—

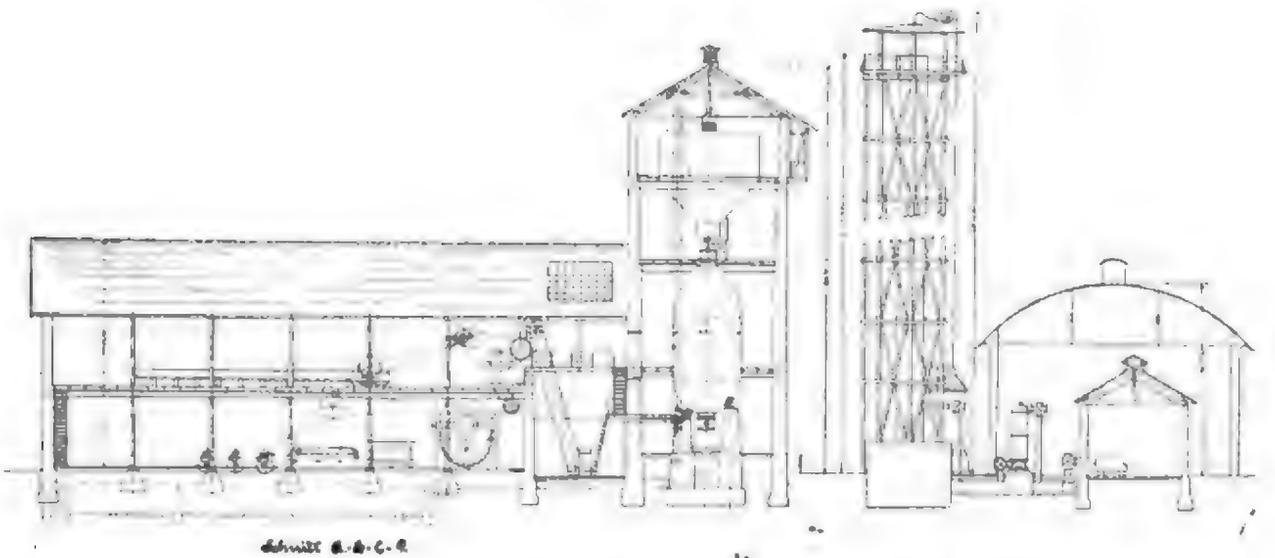
Diese Grundlage ist auch zur Aufstellung der Kalkulation vorn S. 601 benutzt worden, und Türk bemerkt in seinem Briefe vom 30. April 1907 an den Verfasser, dass seine Betriebszahlen wirklichen Betriebsergebnissen entnommen und nicht etwa gemachte Zahlen sind.

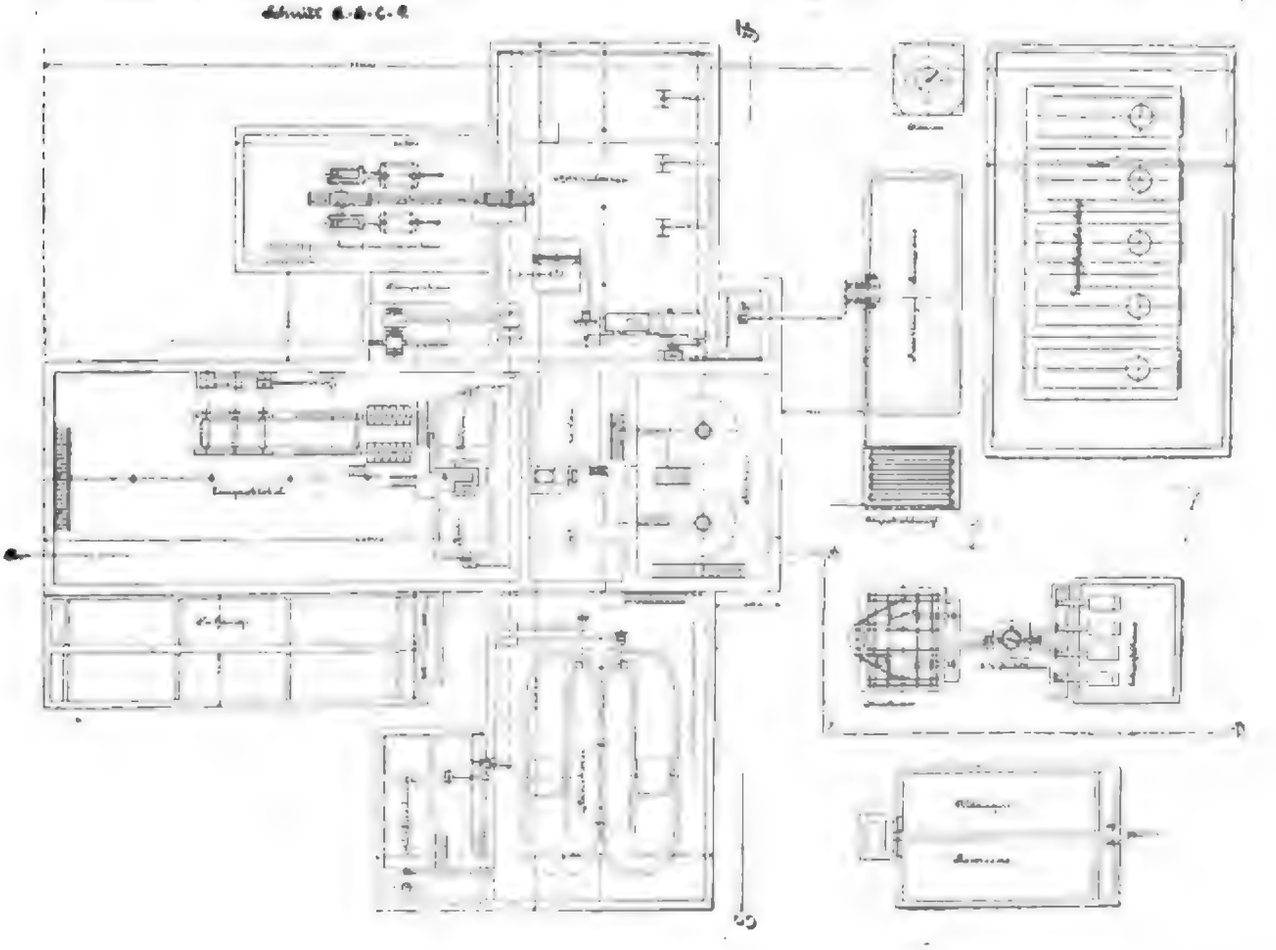
Die Flodquist'schen Sulfitzellstoffanlagen mit verbleiten, liegenden, rotierenden Kochern haben sich bis heute in Skandinavien (Verfasser sah nach 1907 in Schweden eine grosse Sulfitzellstofffabrik mit nur innen verbleiten Kochern im Betriebe. Das Bleikleid machte keine übermässigen oder unüberwindlichen Schwierigkeiten, wie von anderer Seite früher beklagt wurde) und Nordamerika erhalten. Flodquist fügte seinen Anlagen ein Kammersystem zur Säuredarstellung aus Kalkmilch und schwefliger Säure ein, welches Prof. Dr. P. Klason (vorn S.

Digitized by Google

Taf. 286. Sulfit-Holzzellstoff-Fabrik für 10 t Tagesproduktion.
Schnellkochverfahren G. Türk. 1904.







47 nachzulesen) für das einzig dauernd lebensfähige bezeichnet hat. Dieses Kalkmilchverfahren hat denn auch, wie in vorstehenden Darlegungen S. 328—340 nachgewiesen ist, in vielfach veränderter Form grosse Verbreitung in allen Sulfitzellstoff erzeugenden Ländern gefunden.

Es erscheint lehrreich, an dieser Stelle eine seit November 1901 im Betrieb befindliche amerikanische Riesenanlage, die der

Zellulose- und Papierfabrik

Oxford Paper Co. in **Rumford Falls,**

Maine, Verein. Staaten,

zu besprechen.*

Figur 287 S. 609 zeigt links oben eine Sulfitzellstofffabrik für eine Tagesproduktion von 82 t (à 1000 kg) Sulfitstoff, rechts oben eine Natronzellstofffabrik für 90 t Stoffproduktion pro Tag. Die Dampfkesselanlage liegt zwischen beiden Fabriken. Als Uebergang nach der Papierfabrik mit 4 Papiermaschinen schliesst sich in der Mitte an die Zellstofffabriken das Abtropfkasten- und Holländergebäude an. Die Gebäude dieses Planes bedecken 38000 qm Netto-, 50000 qm Brutto-Grundfläche. Die Zellstofffabriken wie die Papierfabrik lassen eine beliebige Erweiterung zu.

Der architektonischen Ausführung der Fabrikgebäude wurde besondere Sorgfalt gewidmet. Die Mauern sind je nach der Höhe der Gebäude nur 1 bis 2 Stein stark, aber da wo die Träger oder Balken liegen, also in Abständen von 2,5 bis 2,8 m, sind 10 cm und mehr vorspringende Verstärkungen angebracht, womit bei den flachbogigen Fenstern eine angenehme Wirkung erzielt wird. Für Licht und Ventilation ist ausreichend gesorgt, die breiten Gebäude haben Oberlicht, und für die unteren Etagen besteht die Decke nicht aus Beton, sondern ist mit Glasplatten belegt. Mit Ausnahme der Sulfitzellstofffabrik, wo der SO_2-Dünste halber „hard pine" verwendet wurde, welches Bauholz an Ort und Stelle etwa 36 M pro cbm kostet, ist alles aus Eisen gebaut, die Fussböden aus Beton, etwa 13 cm dick, mit über die Träger gelegtem und in die Betonmasse eingebettetem Drahtgitter. In allen Erdgeschossen sind die Fussböden betoniert. Alle Gebäude sind mit 7,5 cm dicken Fichtenplanken und Dachpappe bedeckt, mit Ausnahme der Laugenbereitungs- und Verbrennungsräume in der Natronzellstofffabrik, wo an die Dachbinder genietetes Wellblech verschraubt ist. Die Fundamente sind aus gutem Granit und in Zement gelegt; der Baugrund ist feiner dichter Sand.

Auf der folgenden Tafel 288, Figur 4, S. 610 ist noch ein Schnitt durch das Holländergebäude gegeben.

Natronzellstofffabrik. Die Kocher, 7 an der Zahl, sind aufrechtstehende, haben geschweisste Stahlblechmäntel mit gewölbten Endböden (s. vorn S. 379, Fig. 173). Die untere Oeffnung ist durch einen Hahn von 200 mm Durchmesser mit der ebenfalls 200 mm weiten Ausblaseröhre verbunden. Die Kocher sind 2,74 m im Durchmesser, 12,8 m hoch und geben 4,5 t (à 1000 kg) Stoff pro Kochung. Es wird unter $8^1/_2$ Atm. Druck in ca. 8 Stunden gekocht und der Kocherinhalt durch Oeffnen des Hahnes infolge des hohen Druckes nach dem etwa 12 m höher gelegenen Ausblasebottich geblasen. Der oben offene Ausblasebottich ist oben mit einer schüsselförmigen Vorrichtung versehen, gegen die der Stoff geschleudert wird, während zu gleicher Zeit schwarze Lauge daraufgepumpt wird, welche den Dampf kondensiert und so die darin aufgespeicherte Wärme nutzbar macht. Der grosse Ellbogen am Boden ist drehbar, so dass der Stoff in irgend einen der 6 eisernen, 4,5 m Durchmesser × 3,66 m tiefen Waschbottiche entleert werden kann, durch deren flachen falschen Boden die Lauge in die unter den Waschbottichen stehenden Vorratsbottiche läuft, während der gewaschene Stoff später noch weiter in Bütten mit Rührvorrichtung abgelassen wird. Nachdem der Stoff während des Ausblasens in dem Abblasebottiche schon mit starker (8 °Bé) schwarzer Lauge gemischt worden ist und dieselbe in die Laugen-

* Nach dem Originaltext des Herrn Ingenieur F. Schilde im Wochenblatt für Papierfabrikation, Jahrgang 1903. Seite 2332/35, S. 2488/91 und S. 2572/74.

Digitized by Google

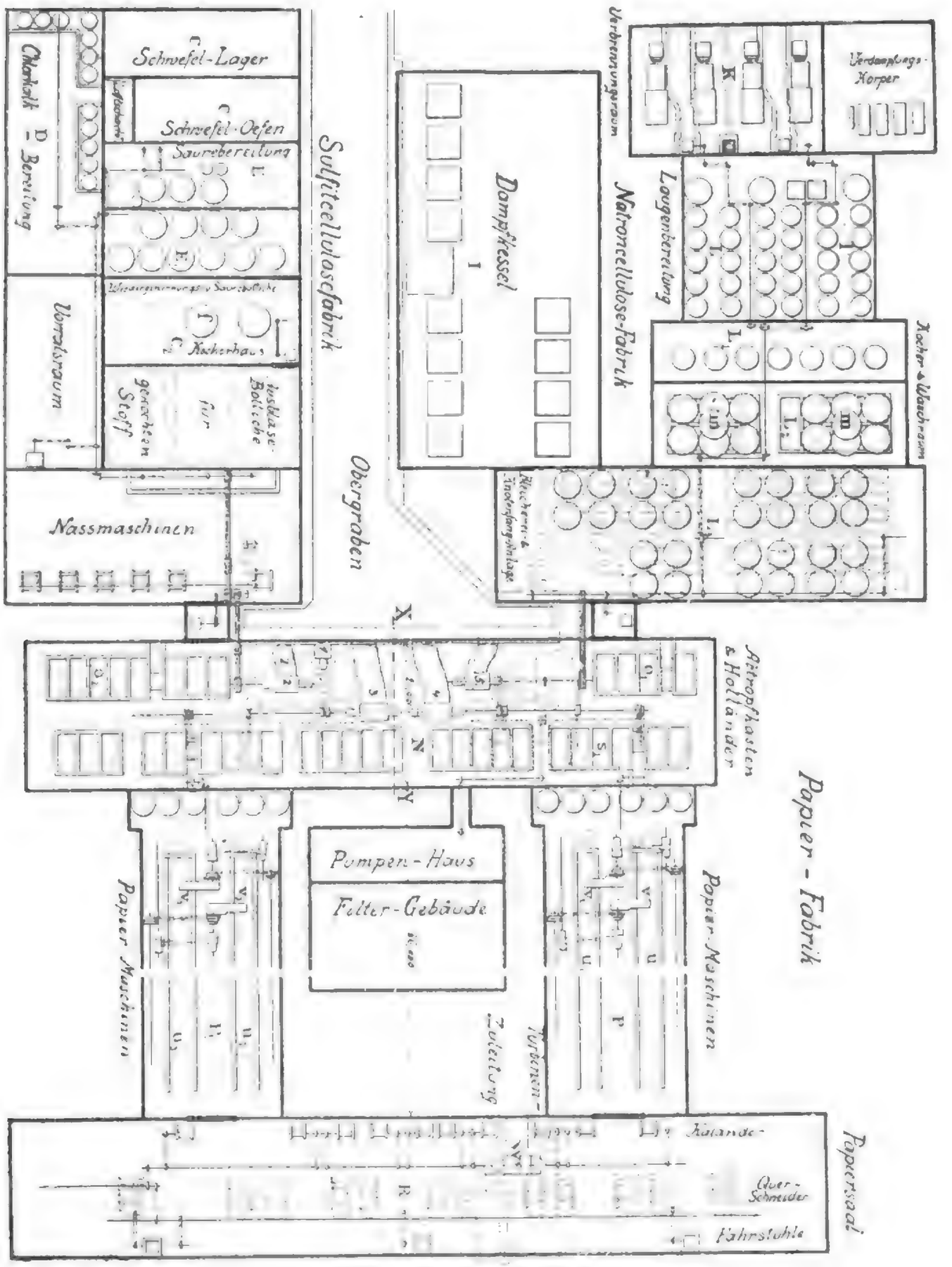


Fig. 287. **Plan der Riesenanlage der Oxford Paper Co.** 1901.

Digitized by Google

bottiche für starke Lauge (welche direkt durch die Filter in das Reservoir für die Verdampfungskörper gedrückt wird) abgelaufen ist, wird das zweitemal mit schwacher (2° Bé) Lauge und schliesslich das drittemal mit heissem Wasser gewaschen, welches durch Spritzrohre eingelassen wird. Zentrifugalpumpen, mit allen Teilen aus Eisen, befördern die Laugen sowie den Stoff.

Von dem oben erwähnten Reservoir läuft die Lauge in den Verdampfungsapparat, welcher aus 4 Verdampfkörpern besteht. Die Lauge ist ausserhalb, der Dampf innerhalb der Rohre. Im ganzen hat der Apparat in 24 Stunden ca. 800 cbm Lauge von 8° Bé auf 35° zu verdicken, was, seit alles durch eine 100 mm starke Verkleidung gegen Ausstrahlungsverluste geschützt ist, ohne Schwierigkeit erreicht wird. Mit dem Verdampfer verbunden ist eine Vakuumpumpe von Worthington und ein Oberflächen-Kondensator. Das in demselben erwärmte Wasser wird in der Wascherei und Bleicherei vorteilhaft benutzt, das Kondenswasser wird, durch die Abgase von den Kochern zum Siedepunkte erwärmt, zum letzten Waschen benutzt. Die dicke Lauge wird in auf den Dampfkesseln stehende Bottiche gepumpt, von wo sie direkt in die Drehöfen (Rotarys) läuft. Jeder der 4 Drehöfen wird durch je eine kleine 2 PS Dampfmaschine angetrieben, um die Geschwindigkeit nach Bedürfnis bequem regulieren zu können. Die Oefen sind innen konisch ausgemauert, eine Kette mit Gewichten soll das Anbacken der Asche nach Möglichkeit verhindern. Gegenüber dem hinteren Ende stösst der Rotary an den Dampfkessel, am vorderen Ende gegen den auf Rädern beweglichen Feuerraum. Die dicke Lauge tritt am Dampfkessel-Ende ein, bewegt sich während des Verbrennens dem andern Ende zu und fällt als Asche in einen Kellerraum in Rollwagen, welche mittelst Elevatoren in die in der 4. Etage des Laugenbereitungsgebäudes befindlichen eisernen Bottiche zum Auflösen der Asche, wobei ebenfalls erst schwache Lauge und dann kochendes Wasser benutzt wird, befördert werden. Der unlösliche Teil der Asche wird in die Schleuse gewaschen, die Lösung dagegen in unter den Auflösebottichen befindliche Vorratsbottiche gelassen, von denen sie dann in zwei mit Rührwerk versehene Mischbottiche in der 3. Etage gepumpt wird, wo der nötige Kalk und frische Soda zugefügt werden und gute Durchmischung vor sich geht. Von da läuft die Mischung dann in einen der in der 2. Etage befindlichen 30 Kaustizierungsbottiche, welche mit Rührwerk, Dampf-, Wasser- und Schwachlaugen-Zulass versehen sind. Hier wird nach gründlichem Kochen und Aufrühren absitzen gelassen und die starke Lauge in gerade einen Kocher fassende eiserne Vorratsbottiche unter denselben abgehebert, der Bodensatz erst mit schwacher Lauge und schliesslich mit Wasser wieder gekocht und absitzen gelassen und schliesslich der Ca CO_3-Schlamm abgeführt.

Sulfitzellstoff-Fabrik.

Fig. 287 S. 609 zeigt rechts unten die allgemeine Anordnung. Im ersten Raum, dicht an dem nur durch eine Linie angedeuteten Eisenbahngeleise, lagert in der unteren Etage der Schwefel, in der oberen der gelöschte Kalk. Die 7 Schwefelöfen, 0,915×3,660 m gross in der unteren Etage und die Kalklöschbottiche werden auf diese Weise bequem bedient. Von den Löschbottichen läuft die Kalkmilch zunächst in ein Messgefäss, das mit Rührwerk versehen ist, und wo das nötige Wasser zugefügt wird, und von da in den gleichfalls mit Rührwerk versehenen Vorratsbehälter. Von hier pumpt eine Zentrifugalpumpe die Kalkmilch in den sogenannten Burgess-Absorptions-Apparat, der früher (vorn S. 335/38) beschrieben wurde. Derselbe liefert mit Hilfe von 2 Vakuum-Pumpen, jede mit 2 Zylindern von 600 mm Durchm. und 600 mm Hub, bei 60 Touren pro Minute täglich genug Säure für 82 Tonnen trocken gedachten Zellstoff in 24 Stunden. Dabei läuft die fertige Lauge kontinuierlich ab und wird von einem dem Vakuum im untersten Teile des Absorptionsbottichs entsprechend tief gestellten Empfangsbottiche in den ersten der vier

Digitized by Google

Wiedergewinnungsbottiche gepumpt. Dieselben sind aus hard pine, mit $^3/_{16}$ Zoll (5 mm) Blei und 100 mm Ziegel, in Zement, Quarz und Wasserglas gelegt, ausgekleidet; in jeden derselben ragen bis ziemlich auf den Boden zweizöllige, unten offene Kupferrohre, durch welche das Abgas von den Kochern eingeblasen wird. Die Lauge läuft oben über von einem Bottich in den andern und schliesslich in derselben Weise durch 6 weitere Vorratsbottiche aus hartem Fichtenholz (hard pine), die aber, da kein Gas in dieselben abgelassen wird, nicht ausgekleidet sind. Vom letzten derselben wird dann in den schon erwähnten hoch gelegenen Vorratsbottich gepumpt. Die sämtlichen Bottiche sind luftdicht mit Deckeln verschlossen und durch ein 200 mm Bleirohr mit dem Gaskühler, durch welchen die Gase von den Schwefelöfen streichen, verbunden, um sowohl die frei werdenden Gase wieder in den Bottichen zu absorbieren, als auch ein Vakuum und dadurch das Eindrücken der Bottichdeckel zu verhindern, wenn plötzlich die Säure herausgepumpt wird.

Die drei Kocher haben jeder 4,877 m Durchmesser und 18,288 m Höhe und ergeben 13,6 Tonnen trocken gedachten Stoff. Die Platten sind 32 mm dick und stossen stumpf aneinander, die Laschen sind 35 mm stark. Die Auskleidung besteht aus einer 100 mm dicken Schicht Betonmasse (gleiche Teile Zement, Quarz und Chamotte-Pulver) und einer Schicht in Quarz, Bleioxyd und Wasserglas gelegter Ziegel.

Die Kochung dauert 8 Stunden, das Ausblasen des Kocherinhalts nach vollendeter Kochung, das Inordnungbringen der Ventile und das Einfüllen von frischem Holz und Lauge ist in einer Stunde beendet. Es werden also pro Tag mit den 3 Kochern 7 Kochungen fertig, durch das Unterbrechen des Betriebes über Sonntag und etwaige Reparaturen ist der Durchschnitt pro Tag jedoch nur 6 Kochungen = 82 Tonnen. Es gibt sogar Fabriken, in denen pro Woche und Kocher in 6 Tagen 15 Kochungen gemacht werden.

Die Temperatur wird in einer Stunde auf 100° C gebracht, da die Lauge schon hübsch angewärmt ist und ausserdem ja das Mauerwerk nicht durch Stoffwaschen gekühlt (und ruiniert) wird (man hält in Amerika daran fest, dass das Stoffwaschen nicht in den teuern Kochern, sondern viel billiger und daher viel gründlicher in den Stoffbütten mit falschem Boden vorgenommen werden soll). Es werden also auf das Lösen der Inkrusten 6 bis 7 Stunden verwendet. Während des Ausblasens wird durch einen Seitenstutzen (nach Meurers Patent) Wasser in das Ausblaserohr unter einem Druck von vielleicht 4 Atm. gepumpt und daher das Entweichen von belästigenden Gasen durch die Schlote vermieden. Die Bottiche, in welche der Stoff geblasen wird, sind rechteckig, haben geneigten, durchlöcherten, 75 mm dicken Boden aus „hard pine“ und können nötigenfalls je 3 Kochungen enthalten. Die schon erwähnten Schlote sind sehr hoch und $2^1/_2$ m im Quadrat. Während des Ausblasens wird Wasser in dieselben gespritzt, um keinen Stoff ansetzen zu lassen. Zum Abscheiden der harzigen Bestandteile in den Abgasen, die wie erwähnt durch eine Kühlschlange zurück in die ausgemauerten Säurebottiche getrieben werden, ist Dr. Drewsens Separator angebracht, der sich selbst kontinuierlich entleert und überall eingeführt ist.

Die Holzputzerei (Taf. 288, S. 612, Fig. 1, 2 und 3) liegt 100 m von den in Fig. 287, S. 609 dargestellten Fabrikgebäuden entfernt und zwar in der Längsrichtung der beiden Kocherhäuser, sodass die in der Holzputzerei fertig vorbereiteten Holzspäne mittels Lauftüchern aus Gummi in die Räume neben den Kochern transportiert werden können. Ein sehr grosses Terrain ist zum Aufstapeln des Holzes vorhanden, welches entweder in voller Stammlänge, also 20 und mehr m lang und wohl kaum unter 200 bis 600 mm Durchmesser, oder 1,2 m lang geschnitten nur eine kurze Strecke (30 km) per Bahn oder direkt per Wagen oder Schlitten herangebracht wird. Das kurze Holz wird auf eine mit einer Geschwindigkeit von 90 m per Minute laufende Kette geworfen und dann an deren Ende

Digitized by Google

Fig 1 *Holzputzerei Querschnitt*

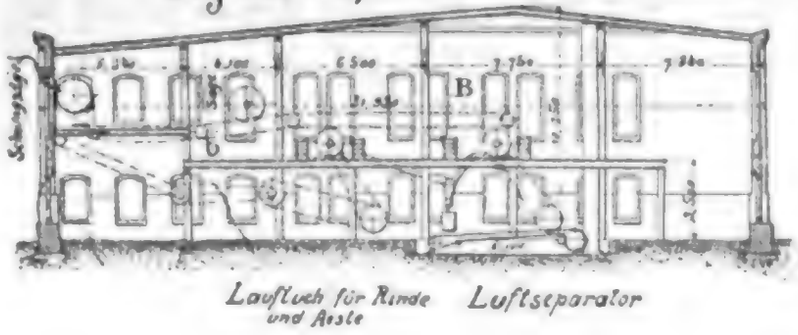


Fig 2 *Holzputzerei, Längsschnitt*

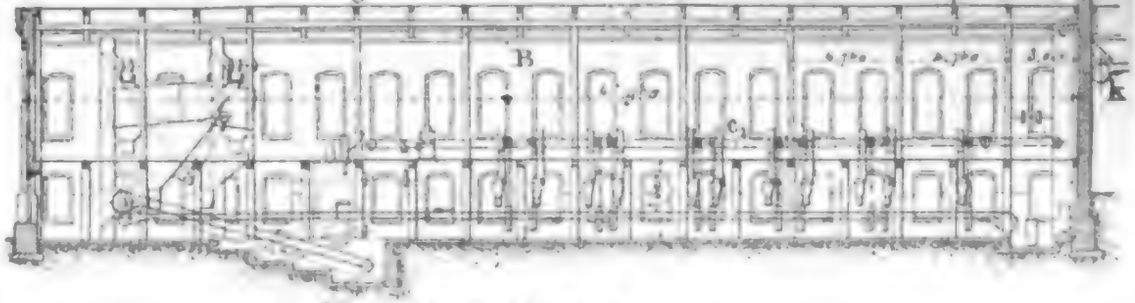


Fig 3 *Holzputzerei Grundriss*

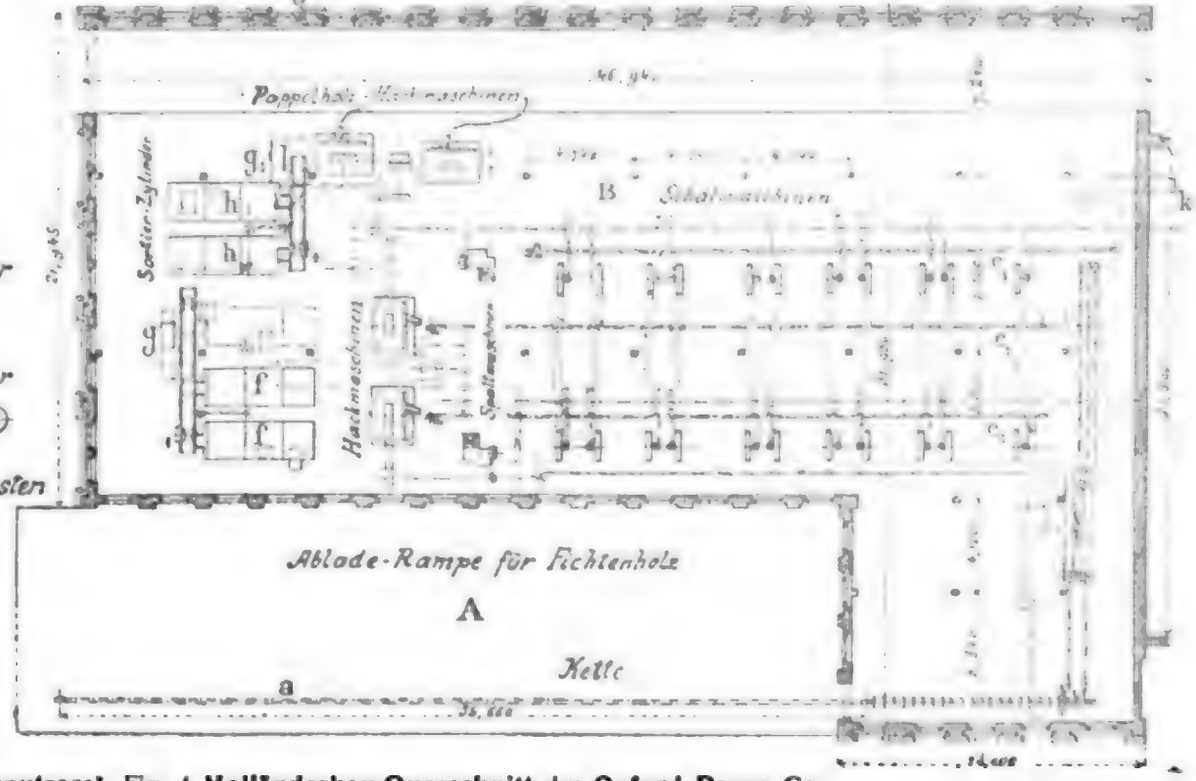
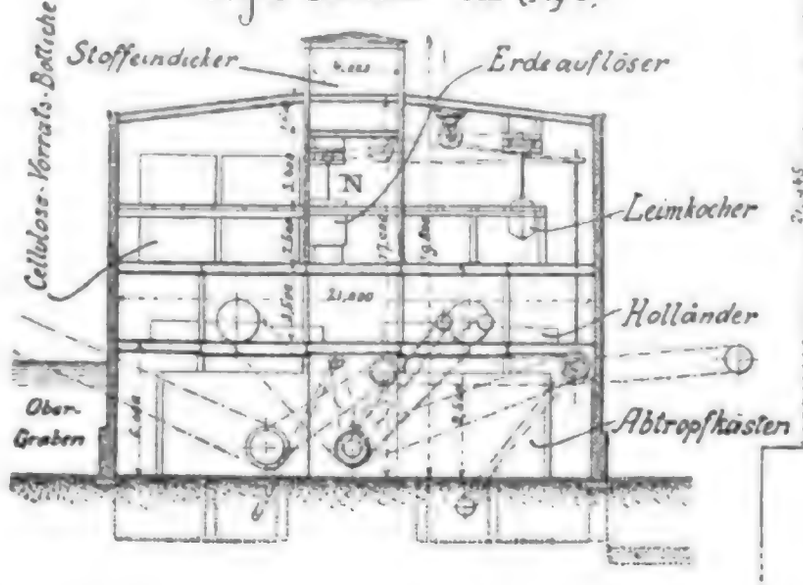


Fig 4 *Schnitt XY (Fig 5)*



Taf. 288. Fig. 1, 2 und 3 **Holzputzerei**, Fig. 4 **Holländerbau-Querschnitt** der **Oxford Paper Co.**

Digitized by Google

selbsttätig auf eine schiefe Ebene gerollt, welche als Vorratsbehälter dient und von deren Ende 4 mit Haken besetzte Ketten das Holz ergreifen und automatisch durch die Kreissäge von 1,8 m Durchmesser hindurchführen. Es sind 3 dieser Sägen in Abständen von 600 mm voneinander auf demselben Gestell angebracht. Das lange Holz wird nämlich in etwa 2,4 m Längen geschnitten, rollt dann auf die oben erwähnte schiefe Ebene und wird hierauf, wie beschrieben, ergriffen und durch die Zirkularsägen geführt, welche es in 600 mm lange Stücke sägen. Eine sehr einfache Vorrichtung ermöglicht, dass die 1,20 m langen Stücke sich gleichmässig über den 2,4 m breiten Vorratstisch zwei nebeneinander legen. Die langen Stämme werden auf bewegte Rollen neben der Kette geworfen und der Schwingsäge zugeführt, welche je nach dem Durchmesser der Stämme einen oder mehrere derselben auf einmal durchschneidet. Am Ende der schiefen Ebene gibt ein Mann Obacht, die Schwingsäge wird ebenfalls von einem Mann geführt, 8 Mann entladen das Holz (Kippwagen) von der Eisenbahn, die schon so geneigt ist, dass die leeren Wagen von selbst weiter fahren und die Lokomotive nur zweimal täglich einen Zug von holzbeladenen Wagen zu bringen braucht. Bei dringendem Bedarf sind pro Stunde schon 110 Raummeter geschnitten worden, dabei liess sich wegen der Terrainverhältnisse und der Stromschnellen die ganze Einrichtung nicht so ideal anlegen, wie es wünschenswert gewesen wäre. Die 600 mm langen Stücke rollen dann von selbst auf zwei Kettentransportvorrichtungen, die mit 24 m/min. laufen, und werden von den Leuten, die die Schälmaschinen bedienen, abgenommen, geschält und auf die 2 Ketten für das geschälte Holz geworfen, welche dieses direkt nach den 2 Hackmaschinen bringen. Der Mann vor der Spaltmaschine hat das Holz nicht zu heben; kommt ein schlechtes Stück, so rollt er es herunter und der Mann an der Spaltmaschine spaltet und hackt es und wirft das gute dann auf die Kette zurück. Jede der Hackmaschinen schneidet bei 300 Umdrehungen pro Minute und 3 Messern leicht 35 Raummeter pro Stunde. Die Schälmaschinen bewältigen $3^1/_2$ Raummeter pro Stunde; die Messerscheiben der Schälmaschine sind auf der Rückseite mit Flügeln besetzt und mit gusseisernen Gehäusen umgeben, sodass die Späne nicht im Saale herumfliegen sondern durch ein Rohr in die untere Etage auf ein Lauftuch fallen, welches Späne, Aeste und Sägmehl nach dem Dampfkesselhaus befördert. Jede Holzschälmaschine bläst die Späne erst in einen zugehörigen Konus (Cyclone), der die Luft abscheidet und so die Späne ohne Herumblasen auf das Lauftuch fallen lässt. In der unteren Etage stehen auch die oben, S. 170 beschriebenen A. O. Lombard'schen Schlagmaschinen. In der oberen Etage stehen die Sortiertrommeln, die das Sägmehl und die Aeste durch ebenda beschriebene auf die hohe Kante gestellte Flacheisen in Abständen von 15 mm und von wechselnder Breite (35 mm und 25 mm) heraussortieren. Die beiden nicht durch Ketten gespeisten Hackmaschinen sind für das Pappelholz, welches schon geschält ankommt und direkt vom Eisenbahnwagen in die Hackmaschinen geworfen wird. Die ganze andere Maschinerie für das Pappelholz bedarf mit Ausnahme des Oelens keiner Bedienung, für täglich 750 Raummeter Holz genügen 6 Mann in der Holzputzerei zum Abladen des Holzes und zur Bedienung der Maschinen; diese Einfachheit ist gewiss nachahmenswert. Die gereinigten Schnitzel werden auf 600 mm breiten Gummilauftüchern in die über den Kochern befindlichen Holzkästen getragen. Der nach der Sulfitzellstofffabrik führende Riemen hat circa 350 m weit und 30 m hoch zu laufen und ist auf einem kräftigen eisernen Unterbau angebracht, welcher am Sulfitstoffkochhaus zugleich den hochgestellten Vorratsbottich für die Säure trägt. Die Dampfmaschine für die Holzputzerei hat eine Stärke von 250 PS, die Transporttücher werden elektrisch angetrieben.

Papierstoff. Sulfit- wie Natronzellstoff erfahren die gleiche Behandlung, bis sie dann in den Holländern miteinander vereint werden. Aus den Waschbottichen wird der Stoff

Digitized by Google

in grosse Vorratsbottiche gepumpt, welche auf 8 bis 10 Stunden die Papierfabrik mit Stoff versehen können; ausserdem sind noch Vorratsbehälter für gebleichten Stoff da. Mit viel Wasser verdünnt läuft der Stoff über Sandfänger und dann über Planknotenfänger, von denen für den Sulfitzellstoff 4 Reihen vorhanden sind; jede hat 6 Knotenfänger mit je 12 Platten von 300 mm Breite und 1050 mm Länge. Der Stoff, der durch die Schlitz die ersten 3 Knotenfänger passiert, ist der beste und wird separat abgeleitet und zum Verkauf benützt, während der durch die 3 letzten gehende Stoff nach den Entwässerungsmaschinen geleitet wird, wo er auf 8% Konsistenz eingedickt, mit Bleichwasser gemischt, in die aus Beton gebauten Bleichbottiche in die untere Etage fällt. Er wird von einem zum andern befördert und braucht im ganzen 24 Stunden, ehe er durch Bronze-Zentrifugalpumpe in die Abtropfkästen transportiert wird, durch deren gelöcherte Zementplatten die Bleichflüssigkeit abläuft und zur Wiederverwendung aufgefangen wird. Der ungebleichte Stoff wird im eigenen Betriebe selten verwendet, er läuft über Nassmaschinen und wird verschickt. Später, wenn vier weitere Papiermaschinen aufgestellt sein werden, wird alles für Eigenbedarf verbraucht werden. Zum Versand kommt ferner gebleichter Natronzellstoff, der auf einer Zylindermaschine mit 2 Rundsieben, 3 Pressen und 40 Trockenzylindern von 1,2 m Durchm., in 24 Stunden zu 50—60 t entwässert und getrocknet wird. Doch kann man sowohl gebleichte wie ungebleichte Sulfit-Zellulose über die Trockenmaschine, als auch gebleichte Sulfit- und Natronzellulose über die Nassmaschine laufen lassen, je nach Bedarf. Fig. 4, Taf. 288 zeigt die Vorratsbottiche für die gebleichte Sulfit- und Natronzellulose, aus welchen dieselbe in die darunter befindlichen Holländer gelassen wird. Im oberen Stockwerk befinden sich auch die Auflösebottiche für die Erde mit einem Flügelrad als Rührer, desgleichen der geschlossene Leimkocher, in dem unter Druck gekocht wird und der mit Heizschlange zur indirekten Kochung, sowie mit einem Flügelrad als Rührer ausgestattet ist. Die Holländer, von der Holyoke Machine Co. geliefert, sind ähnlich den Eichhornholländern. Kollergänge oder ähnliche Zerfaserer sind nicht vorhanden, Papierabfälle werden direkt in Holländer eingetragen und mit Dampf aufgelöst. Von den letzteren wird der Stoff in die Stoffbütte entleert, von wo er unter Passieren der Jordanmühle in zwei weitere Bütten befördert wird.

Zum Schluss noch einige interessante Zahlen. Für den Bau wurden 1400 Tonnen Stahl verwendet und 7000000 Fuss hartes Fichtenholz. Die zur Fabrik gehörigen Eisenbahngeleise sind über 3 km lang, und die Fläche der Versand- und Abladerampen umfasst 930 qm. Die Fabrik wurde von den Architekten Tower and Wallace unter Mitwirkung der beiden technischen Leiter F. H. Cloudman für die Papierfabrik und F. Schilde für die Zellstofffabriken gebaut. —

Der Abdruck dieser wertvollen Mitteilungen am Schlusse dieses Abschnittes über Zellstoff-Fabrikanlagen mag den deutschen Zellstofffabrikanten zeigen, wie in Amerika die Natron- und Sulfitzellstoffverfahren wegen der verschiedenen Stoffe, die sie ergeben, nebeneinander betrieben werden, in wie grossartigem Stil dergleichen Anlagen dort entstehen und wie in nachahmenswerter Weise auf Schaffung leistungsfähigster, die Mindestzahl von Arbeitern bedürfender Einrichtungen hingearbeitet wird.

Nachtrag zu S. 601, vor: Zellstofffabriken.

Kalkulation der Bleichkosten pro 100 kg Stoff in einer Bleich-Anlage für 20 t Tagesleistung nach O. Türk, Karlsruhe.

7,52 kg Stoffverlust à 100 kg M 16,65	M 1,25
12 PSstd. Kraftbedarf à 2 Pfg.	„ 0,24
22 cbm Waschwasserbedarf à 1,2 Pfg.	„ 0,27
16 kg Chlorkalk à % M 12,50	„ 2,—
Löhne	„ 0,12
15% Amortisation von M 146000. —	„ 0,31
Dampfverbrauch zum Anwärmen	„ 0,03
Betriebsmaterialien	„ 0,05
Bleichkosten für 100 kg lfttr. Stoff	M 4,27
100 kg ungebl. Stoff	M 16,65
100 kg lfttr. gebleichter Sulfitstoff kosten demnach rund	**M 21.—**

Statistik-Nachtrag.

Vorn auf S. 29—33 waren Fabrikzahlen und schätzungsweise vom Verfasser für 1899 die Jahresproduktionen der deutschen und einiger ausländischen Zellstofffabrikationsländer angegeben; inzwischen hat sich die Kenntnis dieser Verhältnisse mehr geklärt.

Auf Grund mir vom Vorsitzenden des Vereins Deutscher Zellstofffabrikanten gütigst mitgeteilter Produktionsziffern und Schätzungen einsichtsvoller Fabrikanten dürften die Produktionen der deutschen Industrien folgende Höhen erreicht haben:

	1905	1906
Strohstoff	41800 t	50000 t
Natronholzzellstoff	18000 t	20000 t
Sulfitstoff	368700 t	384000 t
Gesamtproduktion	428500 t	454000 t

Ueber die Produktion Oesterreich-Ungarns gibt F. Krawany folgende interessante Angaben vom Jahre 1904:

Es produzierten Strohstoff: Böhmen 1000 t, Steiermark 1700 t, Ungarn 3000 t; Holzzellstoff: Böhmen 25960 t, Görz 9000 t, Kärnten 12220 t, Krain 2600, Mähren 11800, Niederösterreich 9200 t, Oberösterreich 7300 t, Salzburg 6000 t, Schlesien 14200 t, Steiermark 19300 t, Ungarn 27000 t.

Oesterreich-Ungarn hat 1904 also 5700 t Strohstoff und 144580 t Holzzellstoff, zusammen 150280 t Zellstoff produziert.

Schweden soll 1905 eine Produktion von 300000 t Zellstoff erreicht haben.

Ueber die Verein. Staaten v. Nordamerika werden verschiedene Angaben gemacht. Dr. A. Klein gibt die Produktion dieses Landes 1900 auf 534500 t an, von anderer Seite wird sie für 1904 schon auf 1173600 t angegeben.

Bemerkenswert ist, dass die Produktion an Natronstoff in Amerika und Schweden im Mittel etwa $^1/_4$, in Deutschland etwa nur $^1/_{20}$ der gesamten Holzzellstoff-Produktion beträgt.

Fig. 289 lässt einen Ueberblick der Produktionen der einzelnen Länder leicht gewinnen. Es hat den Anschein, als hätten Amerika und Schweden z. Z. noch schnell steigende, Deutschland und Oesterreich-Ungarn

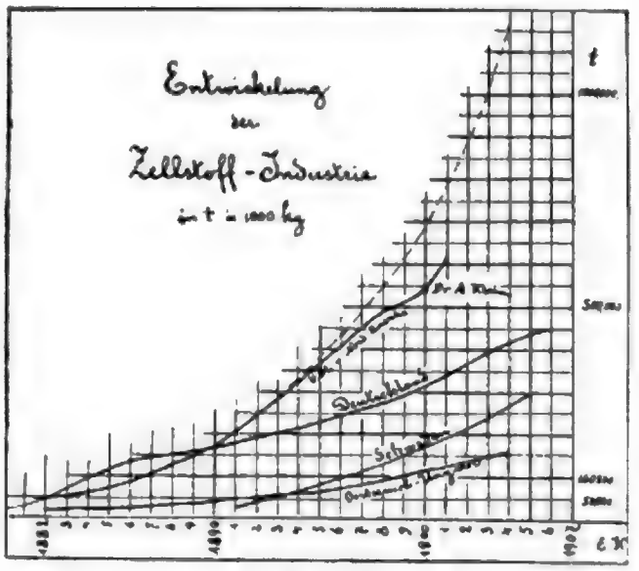


Fig. 289.

nur ruhig und langsam ansteigende Produktionszunahmen.

Nachtrag zur Entharzung des Sulfitzellstoffes

zu S. 517, 520 und 533.

Auf die im Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1906 Nr. 34, S. 2641 und oben S. 533/34 erschienenen Erklärungen äussert sich ein Praktiker in Nr. 4, S. 242 des Jg. 1907 dieses Blattes, dass er sich statt der Bereitung warmen Waschwassers anders helfe; er bezeichnet das bekannte längere Ablagern des Holzes, das Dämpfen des Holzes, Ablassen des Kondensates und Abdrücken der Ablaugen nach dem Kochen als genügende Mittel, um das Harz zu entfernen.

Hierauf antwortet „Bastl" in Nr. 15 des genannten Blattes, S. 1144, dass die von dem Praktiker vorgeschlagenen (übrigens bekannten) Mittel nicht nur grosse Mengen mehr Dampf, sondern auch viel Zeit erforderten. Er habe das heisse Waschen, nachdem er früher auch gedämpft habe, viel vorteilhafter gefunden.

Ein Zellulosefabrik-Werkführer erblickt einzig und allein in Staubrettern, filzbenagelten Latten des Sandfanges und Abschöpfen des Schwimmharzes eine ausgiebige Abhülfe.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass es nichts Besseres geben kann, als das Harz in der von Bastl vorgeschlagenen Art zu entfernen, ehe der Stoff erkaltet und durch den Quirl oder dergl. mechanisch bearbeitet ist,

Digitized by Google

denn gerade bei letzterer beobachtet man die Zusammenballung von Harz an den Fasern und zu ganzen Kugeln, die hernach nicht mehr aus dem Stoff herauszubringen sind.

An dieser Stelle kann auch noch auf das amerikanische Patent 830570 hingewiesen werden, nach welchem das Splintholz der harzreichen amerikanischen Kiefernarten durch Abtöten (ringförmiges Einschneiden der Rinde vor dem Fällen) oder durch Fällen im Frühsommer zum guten Teil von Harz befreit wird. Das Harz tritt an der Einschnittstelle aus dem Splintholz zwischen Holz und Rinde aus. Wind, Sonne und Regen verändern in 4—12 Monaten das Harz des Splintes derart, dass derselbe zur Zellulosefabrikation gut geeignet ist. Das Kernholz der amerikanischen Kiefer bleibt aber auch dann noch für die Fabrikation unbrauchbar und wird durch Spalten vom Splinte getrennt.

Nachträge.

Elektrisches Bleichen.

Im Laboratorium der Siemens & Halske A.-G., Elektrochemische Abteilung, haben J. Nussbaum und W. Ebert Untersuchungen über die chemischen Vorgänge beim elektrischen Bleichen schwedischer Sulfitzellulose angestellt. Sie kommen im „Papier-Fabrikant" Nr. 24, S. 1342/49 und Nr. 25, S. 1566/70 zu folgenden Sätzen, welche am Schlusse der Abhandlung abgedruckt sind:

1) Die Bleichgeschwindigkeit ist in alkalischer Lösung sehr gering und steigt in saurer Lösung proportional dem Quadrate der Acidität der Bleichlauge. (Unter saurer Lösung bezw. Acidität ist stets die freie unterchlorige Säure und ein Gehalt an solcher zu verstehen.)

2) Bei je 7° C Temperaturerhöhung steigt die Bleichgeschwindigkeit auf das Doppelte.

3) Zwischen gewissen weiten Grenzen ist die Bleichwirkung bei sonst gleichen Verhältnissen unabhängig von der Hypochloritkonzentration.

4) Bei gleichem Chlorverbrauch sind die wärmer gebleichten Proben die weisseren.

5) Je stärker sauer die Bleichlauge war, je mehr Chlor braucht man zur Erzielung gleicher Weisse.

6) Je stärker sauer die Bleichlauge war, je mehr wird die Faser angegriffen, je grösser ist also der Bleichverlust.

7) Je kälter und in je weniger saurer, oder je stärker alkalischer Lösung gebleicht wird, je leichter tritt ein nachheriges Vergilben der Stoffe auf.

Es sind dies wertvolle, im Laboratorium festgestellte Beobachtungen, welche dem Praktiker zur Beachtung zu empfehlen sind.

Physikalische und papiertechnische Eigenschaften der Zellstoffe.

Verhalten der Zellstoffe bei höherer Temperatur.

Dr. Lepsius und Verfasser stellten 1885 Versuche darüber an, um wieviel Prozente bei 100° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Stroh- und Holzzellstoffe mehr an Gewicht verlieren, als wenn man die Stoffe in geschlossenem Raum bei 20° C Temperatur und 55 pCt. Wassergehalt bis zur Gewichtskonstanz austrocknen lässt.

Es ergab sich, dass die bei 100° C getrockneten Stoffe verschiedener Rohstoffe verschiedene Zuschläge verlangten, um gleich lufttrocken zu sein.

Wir fanden für 100° C getrockneten = luftgetrockneten (bei 20° C und 55 pCt. Luftfeuchtigkeit)

gebleichten Strohstoff	100 g	=	109,25 g
„ Natron-Holzzellstoff	100 g	=	109,80 g
ungebleichten „ „	100 g	=	109,40 g
„ Sulfit „	100 g	=	110,07 g

Liess man den bei 100° C getrockneten Stoff in Luft von 20° C und 55 pCt. Feuchtigkeit mehrere Tage liegen, so nahm er nicht die 9—10% Gewicht, wie das Luftrockengewicht (der früheren Parallelproben) vermuten liess, auf, sondern nur 7, bezw. 8 pCt.

Damit war der Beweis erbracht, dass ein

Digitized by Google

bleibender Verlust an den Stoffen, eine teilweise Zersetzung derselben stattfand, sobald mit 100° C getrocknet wurde.

Dr. Hans Hofmann ist nun in seiner Inaugural-Dissertation 1906 u. a. auch der Frage nach der Veränderung des Zellstoffes durch Trocknung mit Erfolg näher getreten. Er wies nach, dass Sulfitzellstoff und Papier durch Trocknen bei Temperaturen über 90° C verändert werden, so dass eine teilweise Zersetzung oberhalb dieser Temperatur eintritt und schon bis 100° beträchtlich zunimmt. Die Höhe und Dauer der Erhitzung sind für die Zersetzung von Einfluss. Der Stoff ist nach der teilweisen Zersetzung für Säure leichter angreifbar.

Hofmann führte mittelst Hydrolysierens und Zuckerbestimmung den Nachweis bei Sulfitstoffen, dass diese, an der Luft getrocknet, keinen Gewichtsverlust infolge Zersetzung erleiden, dass dagegen bei künstlicher Trocknung unter höheren Temperaturen Gewichtsverlust eintritt. Er weist einen Trockengewichtsmehrverlust gegen lufttrocken

von 90 auf 100° C um 1 %,
von 100 auf 130° C um 1,3 % nach.

Bei luftgetrocknetem Sulfitstoff wurden im Mittel 5,89 % Dextrose durch Hydrolysieren, bei künstlich getrocknetem Stoffe eine Zunahme an Dextrose nach Hydrolysieren

von 90 auf 100° C um 0,42 %,
von 100 auf 130° C um 2,28 %

festgestellt.

Den Einfluss der Zeit hat Hofmann ebenfalls durch höhere Trockenverluste und sich ergebende höhere Dextrosemengen nachgewiesen. Bei Einwirkung von 100° C fand er

nach 4 Stdn.	12,41 %	Trocken-	6,35 %	Dextrose
„ 8 „	12,95 %	gewichts-	6,86 %	
„ 12 „	12,54 %	verlust	7,56 %	

Unterschied der Zellstoffe infolge des Kochens.

Man hat oft den langsam gekochten Sulfitzellstoffen eine Aehnlichkeit mit Leinen- und Hanfstoffen, den schnell gekochten mit Baumwollstoff zugesprochen, und dies mit Recht. Beide Arten Sulfitstoff sind im Verhalten bei Umwandlung in Papier so verschieden wie Leinen- oder Hanfstoff und Baumwollstoff. Der entstehende Unterschied liegt hier nicht etwa in der Zeitdauer des Kochens, sondern in der Menge der in den Lösungen befindlichen freien schwefligen Säure, in der Höhe der Kochtemperatur und der geringeren oder stärkeren Zirkulation der Lösungen während des Kochens, wie sie sich im Laufe der Zeit als zweckmässig und vorteilhaft ergeben haben.

Mit entsprechender Aenderung der Führung des Kochens und der Lösungen kann man mit Einrichtungen, die für das eine oder andere Verfahren ursprünglich bestimmt wurden, sowohl leinen- als baumwollähnliche Zellulose herstellen.

Aehnliche Unterschiede wie bei den Sulfitstoffen bestehen zwischen Stoffen, welche nach dem Aetznatron- und nach dem Sulfatverfahren hergestellt sind. So wurde S. 358 bereits hervorgehoben, dass das Aetznatronverfahren weniger Ausbeute aus dem Holz gibt als das Sulfatverfahren. Sulfatstoff wird wegen etwas härterer und festerer Faser und wegen leichterer Bleichbarkeit vom Papiermacher höher geschätzt.

Bei der Strohstofffabrikation hat W. Schacht die gleiche Erfahrung gemacht mit seinen sulfitierten-kaustizierten Kochlaugen (S. 474), mit welchen man mehr Stoff und stärkere Faser gewinnt.

Der Laubholzzellstoff fällt ebenfalls in seinen Eigenschaften verschieden aus, je nachdem er mit Aetznatron-, Sulfat- oder Sulfitlaugen gekocht ist.

Man hat also weiche und harte Zellstoffe zu unterscheiden, und es ist Sache des Papiermachers, aus den am Markt befindlichen Stoffen die für das von ihm herzustellende Papier bestgeeigneten auszuwählen.

Eine für den Papiermacher höchst wichtige Sache ist das Verhalten der Papierfasern beim Umwandeln in Ganzstoff; dieses Verhalten der Zellstoffe ist natürlich von der Beschaffenheit des Geschirres und der angewandten Mahlarbeit abhängig. Allgemein ist die Meinung

Digitized

verbreitet, dass Zellstoffe mit stumpfem Geschirr, d. h. zwischen breiten Messerflächen (ohne Wate) gemahlen werden sollten, es kommt indessen darauf an, welche Papiersorten man erzeugen will und wie der Holländermüller seine Sache versteht.

(Verfasser hat in der Aschaffenburger Weisspapierfabrik den Fall erlebt, dass ein neuer Werkführer trotz aller Warnung das stumpfe Geschirr für Mahlen von Natronzellulose in ein scharfes umwandelte und die verlangten geringen Schreibpapiere zur grössten Zufriedenheit der Abnehmer in geringerer Zeit mahlte und eine schöne klare Durchsicht erzielte.)

In der Regel hält man indessen daran fest, Zellstoffe mit stumpfem Geschirr zu mahlen, und dies mag als richtig gelten, weil unseren Stroh- und Holzzellstoffen die leichte Spaltbarkeit der Leinen- und Hanffaser abgeht.

Ueber die Spaltbarkeit der Papierfaser habe ich früher* ausführlich berichtet. Darnach besitzen die Holzzellen eine Spaltbarkeit, die aber eine äussere, scheinbar widerstandsfähigere Zellwandschicht beim Auflösen in Fibrillen und die Ausdehnung der auftretenden Spaltungen erschwert.

Selten, aber deutlich treten im mikroskopischen Bilde Zusammenschiebungen der äusseren widerstandsfähigeren Schicht an Zellen und Zellstücken auf. Die dadurch freigelegten Schichten zeigen deutlich Spaltbarkeit, meist in ganz wenig spiraliger, seltener in achsialer Richtung. Die Spaltteile erweisen sich indessen als grob, sie sind wenig scharf gegliedert und haben ein rundliches, schwammiges Aussehen. Eine feine Längsspaltigkeit, wie sie die Leinen- und Hanfzellen besitzen, fehlt unseren Holzzellstoffzellen.

Vor einigen Jahren standen mir Pergament-Imitationsstoffe zur Verfügung, die durch 18stündiges Mahlen von Sulfitstoffen hergestellt waren. Ein grosser Teil der Fasern war in gelatinöse, schleimähnliche Masse aufgelöst, welche bei 140facher Vergrösserung sich wie ein fadenknäuelähnliches Gebilde darstellte. Ich schloss damals daraus, dass die Spaltbarkeit der Holzfaser sehr weit gehe. Heute stehen mir ausserdem mit Lavasteingarnitur schnell gemahlene Stoffe von der als Erzeugerin vorzüglicher Pergamynpapiere wohlbekannten Firma Knoeckel, Schmidt & Cie., Lambrecht (bayer. Pfalz), zur Verfügung. Diese imitierten Pergamentpapiere (Taf. 292, Fig. 13) sind mit 1 Stunde Mahlzeit und das Pergamyn (Taf. 292, Fig. 14) mit 2 Stunden Mahlzeit gearbeitet. An diesen Stoffen sind Spaltungen der Zellen seltener zu finden, dagegen erkennt man deutlich ein Zerquetschen und Verschmieren der Zellwandmasse, Zusammenschiebungen von Zellteilen und hauchähnlich dünne bis dickere losgelöste Zellwandlappen.

Da wir aber bei starken Vergrösserungen mit optischen Täuschungen zu rechnen haben, so möchte ich glauben, dass die von mir früher beobachteten fadenknäuelähnlichen Gebilde nicht aus Fibrillen bestehen, sondern dass es mechanische Risse oder Brechungserscheinungen des Lichtes sein mögen, die manchmal irrtümlich die Meinung erwecken, als habe man es mit feinen Fibrillen zu tun. Immerhin bleibt nicht ausgeschlossen, dass Stahlmesser andere Zerstörungserscheinungen hervorrufen als die Lavasteingarnitur. Im übrigen sei auf die mikroskopischen Bilder Taf. 292, Nr. 13 und 14 verwiesen, an denen die oben beschriebenen Erscheinungen studiert werden können.

Dr. H. Hofmann untersuchte laut seiner schon genannten Doktor-Arbeit Pergamynstoff auf Schleim oder Gummistoff. Er erhielt durch Abpressen von Pergamynstoff in der gewonnenen Flüssigkeit ein durch Alkohol fällbares Gummi, Zucker (Pentosen) und eine Spur einer organischen Kalkverbindung.* Er gewann aus 670 g Pergamynstoff 5,8739 g Gummi, also 0,877 pCt. Gummi, das auch Pentosen-Reaktion zeigte.

Aus 5920 g Sulfitzellulose gewann er 46,5 g gummiartige Niederschläge, d. h. 0,785 pCt. aus welchem er Xylose (Holzzucker $C_5 H_{10} O_5$) durch Hydrolyse gewann;

* Papier-Zeitung 1892, Nr. 77–79: Papiermacher-Geheimnisse, und Wochenblatt für Papierfabrikation 1904, S. 3054, 3126, 3411 und 3565: Spaltbarkeit der Papierfasern.

* Vergl. S. 138 bis 141.

Digitized by Google

ebenso wies er Xylose bei Hydrolyse des Pergamynstoffes nach.

Dr. Hofmann fand ferner

im Sulfitstoff	5,59 %	Pentosan
	0,925 %	Methylpentosan
im Pergamynstoff	4,68 %	Pentosan
	0,81 %	Methylpentosan;

darnach geht ein volles Prozent Pentosane durch Auswaschen im Holländer verloren!

Es ist Dr. Hofmann nach eigener Mitteilung nicht gelungen, im Pergamyn einen von Zellstoff verschiedenen Zellstoffschleim zu isolieren. Das Gummi spielt bei der Pergamynbereitung keine wesentliche Rolle. Sulfit- und Pergamynstoff enthalten etwa gleichviel in Wasser lösliche Stoffe. Aus Sulfitstoff und Pergamyn lassen sich gleiche Mengen Zucker (Xylose) gewinnen. Eine Hydratisierung findet bei Umwandlung des Sulfitstoffes in Pergamyn nicht statt. Hofmann schliesst daraus: Der Zellstoffschleim ist nichts anderes, als ein in feinste Fibrillen zerschlagener Zellstoff, welcher beim Suspendieren in Wasser eine gallertartige Beschaffenheit annimmt. Im Pergamyn sind etwas geringere Mengen Pentosane und Methylpentosane enthalten als in der Sulfitzellulose, da im Holländer Verluste an diesen Substanzen entstehen.

Hierzu sei bemerkt, dass es von geringer Bedeutung ist, ob man den Pergamynstoff als in feinen Fibrillen verteilt oder als einfach zerquetschte und zerrissene Zellmembransubstanz auffasst, welch letztere, die Zwischenräume der solid erhaltenen Zellen im Papierkörper füllend, die charakteristischen Eigenschaften des Pergamyns ergibt.

Was Strohstoff betrifft, so fand ich früher die Bastfasern unserer Strohstoffe bei stärkster mechanischer Behandlung im Laboratorium unspaltbar und überhaupt schwer zerstörbar!

Jüngst sandte mir Herr W. Schacht stark im Holländer bearbeiteten Strohstoff zu $^1/_3$ mit gemahlenem Holzzellstoff untermischt. Von diesem Stoff zeigt Taf. 291, Fig. 7 das gewonnene mikroskopische Bild. Ich muss auch hiernach wiederholt erklären, dass die Strohbastzellen so gut wie unspaltbar sind. Unsere Holländergarnitur vermag aber nicht nur von den Strohbastzellen die Zellenspitzen abzuhacken, sondern sie presst doch auch viele Zellen platt und verschmiert auch einige Zellen vollständig, wie ich mich beim Ausfärben und Mikroskopieren dieses Papierstoffes überzeugte. Parenchymzellen werden gründlich deformiert, Oberhautzellen und Gefässe zertrümmert. Die meisten Bastzellen bleiben dagegen unversehrt erhalten.

Beschreibung der mikroskopischen Bilder.*

Taf. 290, Fig. 1. S. 620. Japanische Mitsumatafaser, 40fach. Sie zeigt im Vergleich zu unseren auch 40fach vergrösserten Holz- und Strohzellstoffen, Fig. 2, 3, 4, 5 und 6, welche natürliche Feinheit (0,0125 bis 0,025 mm) erstere gegen die letzteren (0,03 bis 0,07) besitzen und wie viel leichter die Herstellung fester Papiere aus ersteren möglich sein muss.

Fig. 2. Kiefernholz-Natronzellstoff, 40fach, zeigt die grossen offenen und gehöfte Tüpfel, wie sie II. A, S. 32, Fig. D schematisch deutlicher dargestellt sind.

Fig. 3. Fichtenholz-Sulfitzellstoff, 40fach, zeigt ebenfalls die II. A, S. 32, Fig. E noch deutlicher dargestellten Zellendetails.

Fig. 4. Tannenholz-Sulfitstoff, 40fach (ausgefärbtes Präparat), zeigt hier sehr schön und deutlich eingestreut die länglichen stabähnlichen Markstrahlzellen II. A, S. 32, Fig. F. c.

Fig. 5. Pappelholz-Zellstoff, 40fach, nach Professor Herzbergs 100facher Aufnahme** verkleinert. Gefässe und Zellen sehr schön unterscheidbar. II. A, S. 36, Fig. 15.

Fig. 6. Strohstoff 40fach, nach Professor Herzbergs 100facher Aufnahme verkleinert. Bast-, Parenchym- und Oberhautzellen sehr deutlich unterscheidbar. II. A, S. 51, Fig. 17.

* Die mikroskopischen Objekte wurden vom Verfasser, die Mikrophotogramme, sofern nicht andere Hersteller benannt sind, von Herrn Prof. Dr. O. Müller, physikalisches Laboratorium der Techn. Staatslehranstalten in Chemnitz, angefertigt.

** Aus »Papierprüfung« von Prof. Wilh. Herzberg, Verlag Julius Springer, Berlin 1902.

Digitized by Google

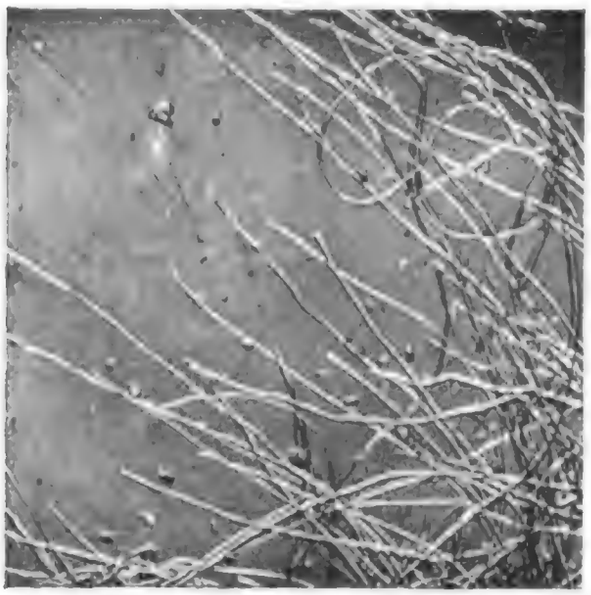


Fig. 1. Feiner japanischer Stoff (Mitsumata) 40fach.

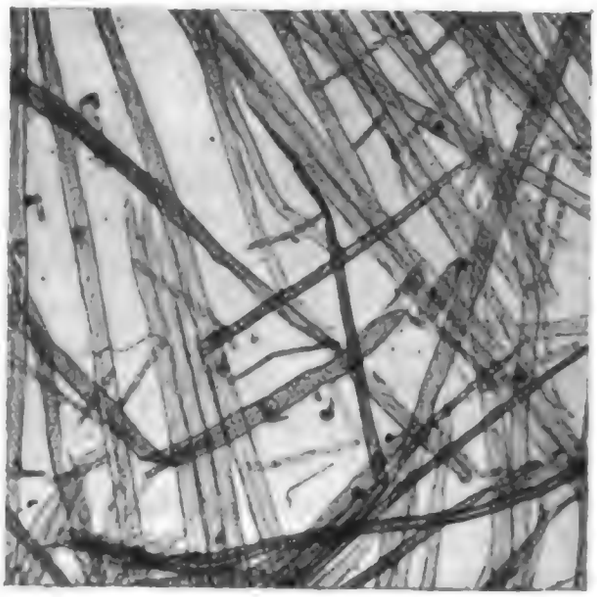


Fig. 4. Tannen-Sulfitstoff 40fach.

Fig. 2. Kiefern-Natronzellstoff 40fach.

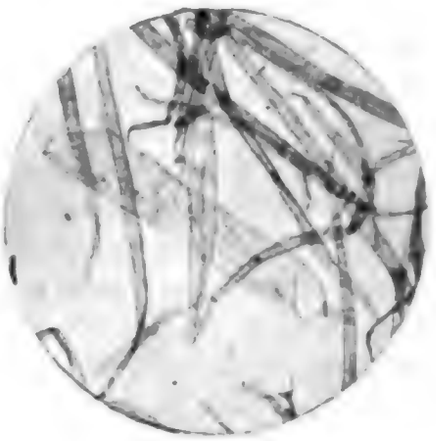


Fig. 5. Pappel-Zellstoff 40fach.

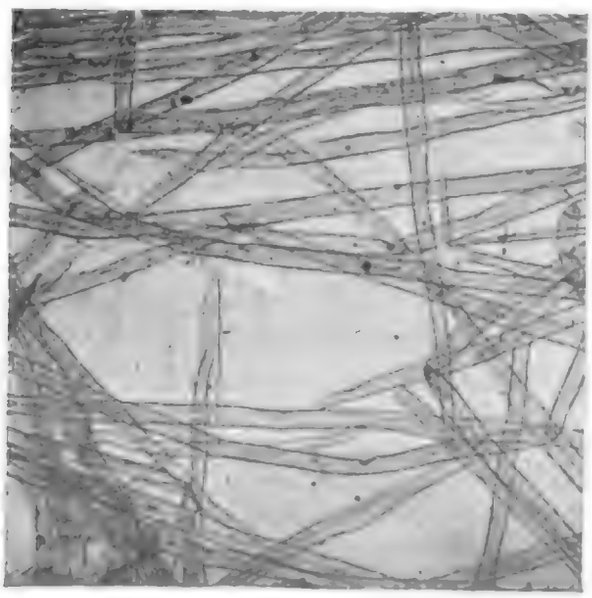


Fig. 3. Fichten-Sulfitstoff 40fach.

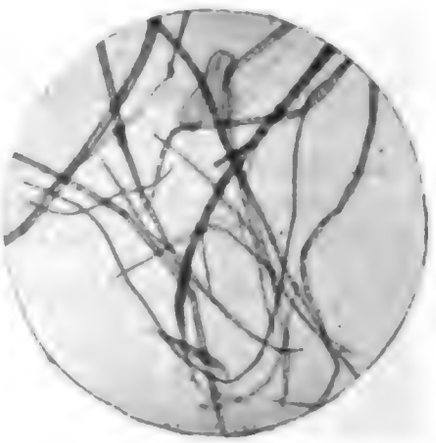


Fig. 6. Strohstoff 40fach.

Tafel 290. **Vergrösserte Zellstoffbilder.**

Digitized by Google

Taf. 291, Fig. 7, S. 622. Strohstoff-Bastzellen aus mit sulfitierter-kaustizierter Lauge aufgeschlossenem Stoffe. 50fach. Nach W. Schacht.

Fig. 8—12. Sulfitzellstoff, etwa 50fach, roh und vier Stadien der Umwandlung zu Pergamyn im Holländer mit Messergarnitur. Nach Dr. H. Hofmann. Hofmann sagt in seiner Inaugural-Dissertation, Göttingen 1906, S. 12: 11 Stunden liess ich den Stoff bei 1 mm Abstand des Geschirres umlaufen, 3 Stunden mahlen mit $^1/_2$ mm Messerentfernung, 2 Std. mit $^1/_4$ mm, 14 Stunden mit $^1/_{20}$ mm Messerentfernung, $20^1/_2$ Stunden Walze auf dem Grundwerk aufliegend, 25 Stunden schärfer (also wohl mit Druck? der Verf.) mahlen. Das erhaltene Pergamyn zog bei Erhitzung Blasen und ergab bei Zimmerwärme (18—19° C) und 65% Luftfeuchtigkeit 8575 m mittlere Reisslänge, 7,6% mittl. Dehnung und 4932 Doppelfalzungen.

Man erkennt deutlich die allmählich fortschreitende Zertrümmerung der Zellen und die Umbildung des Stoffes in feinfaserige, fibrillenähnliche, schleimige Gebilde, die sich deutlich von dem in Fig. 13 und 14 folgenden, durch schnelles Mahlen mit Lavastein-Geschirr hergestellten Pergamyn unterscheiden.

Taf. 292, Fig. 13, S. 623. Imitiert Pergamentstoff. 40fach. Mit Malachitgrün und Kongorubin ausgefärbt. Stoff der Firma Knoeckel, Schmidt & Cie., Lambrecht (bayer. Pfalz) in 1 Stunde mit Lavasteingeschirr gemahlen.

Man erkennt hier deutlich das Breit- und Abquetschen verschiedener Sulfitstoffzellen und eine teilweise Auflösung derselben in Lappen, Fetzen und Faserspaltteile.

Fig. 14. Pergamyn. 40fach. Mit Malachitgrün und Kongorubin ausgefärbt. Stoff der Firma Knoeckel, Schmidt & Cie., Lambrecht (bayer. Pfalz), in 2 Stunden mit Lavageschirr gemahlen.

An diesem Präparat erkennt man deutlich die weitgehende Verquetschung und Verschmierung der Sulfitzellstoffzellen. Breitgequetschte Fasern, Auflösen derselben in Quetschstoff, Fetzen und Fibrillen sind sehr deutlich erkennbar, dabei sind viele Holzzellen nur zerrissen, einige erscheinen ganz lang und wohl erhalten.

Der Stoff ist von dem Hofmannschen Stoff Fig. 12, der $75^1/_2$ Stunden im Holländer bearbeitet wurde, sehr verschieden, und doch gibt er nach den mitgesandten Ausfallmustern ein ausgezeichnetes Pergamynpapier.

Daraus ist zu schliessen, dass es verschiedene Methoden gibt, beste Pergamyne zu fertigen; es ist nicht nötig, die Zellstofffasern in langer Zeit und mit hohem Arbeitsaufwand mit Messergarnituren übermässig zu zerkleinern und zu verkürzen, wie man das an den Bildern Fig. 11 und 12 erkennt, sondern es genügt, wenn man durch schnelles Mahlen zwischen Lavasteinmessern genügende Mengen Quetschstoff, Zellmembranfetzen und zarte Zellentrümmer schafft, die als dichte Einbett- und Füllmasse der solid gebliebenen Fasern mit letzteren das gleichmässige, wie aus amorpher Masse gegossen erscheinende Pergamynblatt entstehen lassen.

Fig. 15. Papierstoff, 35% Sulfitstoff, 65% Strohstoff. 40fach. Nach W. Schachts Beschreibung im Zentrifugalholländer (System Cooke-Hibbert) energisch bearbeitet. An diesem Präparat erkennt man deutlich die tiefgehende Veränderung auch der Strohfasern. Der Holzzellstoff, der bei der durchgeführten Doppelausfärbung mit Malachitgrün und Kongorubin grün bis schwarz erscheint, ist sehr weit in seiner Auflösung vorgeschritten, die rot herausleuchtenden Strohfasern zeigen sich mehrfach breitgequetscht und verschmiert.

Fig. 16, 17 und 18 Sulfitzellstoff. 100fach. Präparate von G. Türk, Karlsruhe* geben die Darstellung von Schmutze sowie Harz oder Gummi, wie diese Fehler oft als Plage für den Fabrikanten im Sulfitstoff aus harzreichem Holze auftreten. Türk bezeichnet die Darstellungen:

Fig. 16. Wasserschmutz, zwischen Zellulosefasern eingebettet.

Fig. 17. Anhängen von Harz und Schmutz an ein Faserende.

Fig. 18. Grössere Harzklumpen (Harzfleck) mit Schmutz.

* Aus Wochenblatt für Papierfabrikation, Jg. 1902, S. 1265.

Digitized by Google

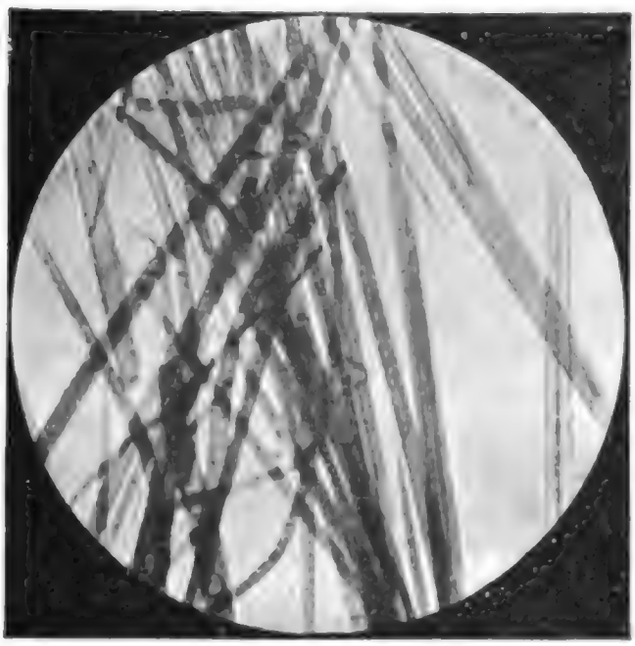


Fig. 7. Strohstoffbastzellen 50fach.

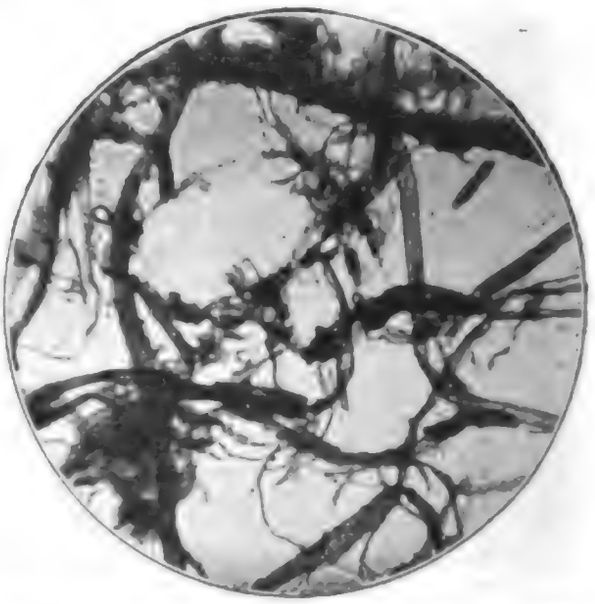


Fig. 10. Mahlen zu Pergamyn: II. Stadium 50fach.

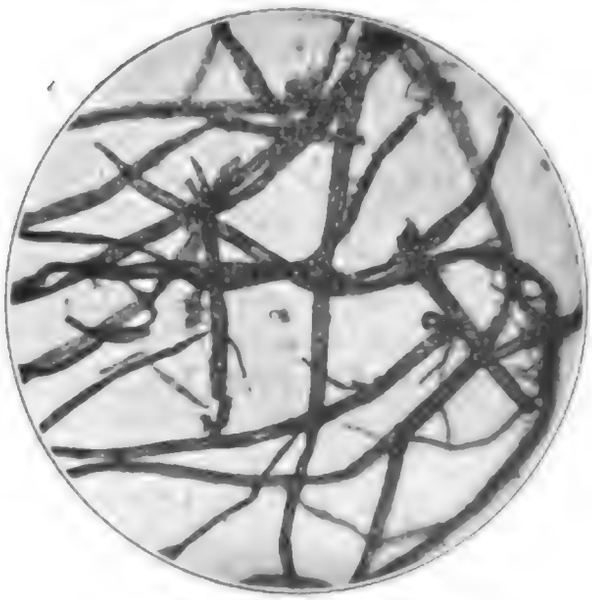


Fig. 8. Sulfitzellulose 50fach.

Fig. 11 Mahlen zu Pergamyn. III. Stadium 50fach.

Fig. 9. Mahlen zu Pergamyn: I. Stadium 50fach.

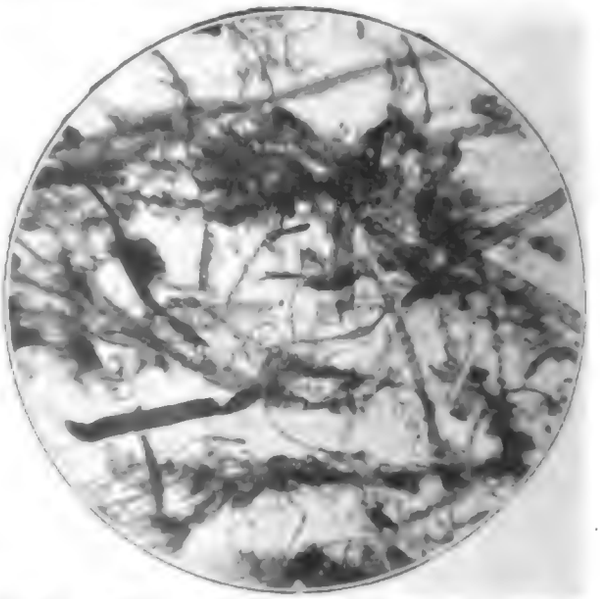


Fig. 12. Mahlen zu Pergamyn: IV. Stadium 50fach.

Tafel 291. **Vergrösserte Zellstoffbilder.**

Digitized by Google

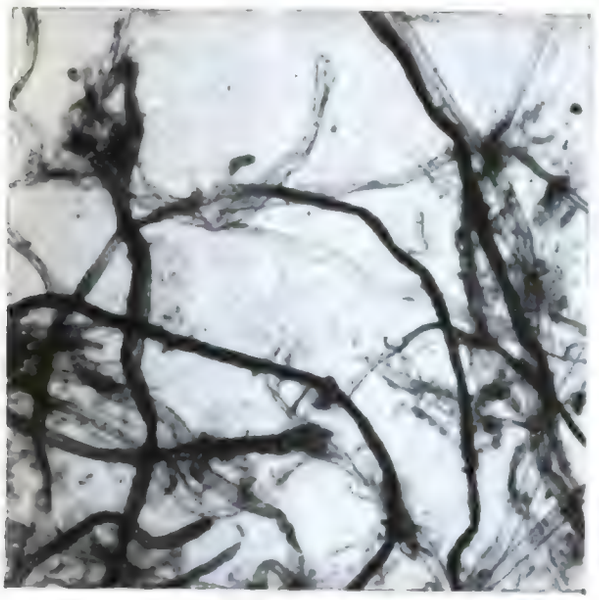


Fig. 13. Imitiert Pergament 40fach.

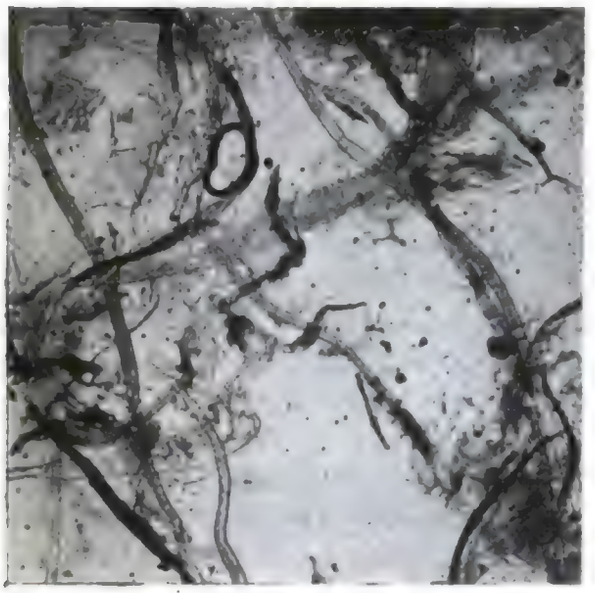


Fig. 14. Pergamyn 40fach.

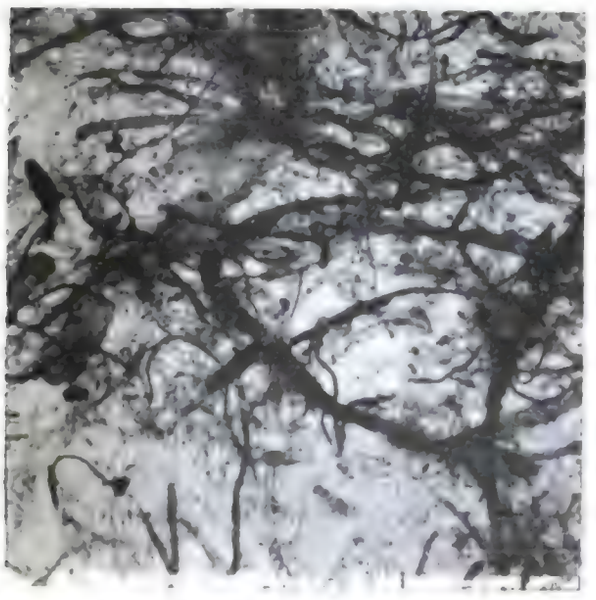


Fig. 15. Papierstoff (65 Stroh- u. 35 Sulfitstoff) 40fach.

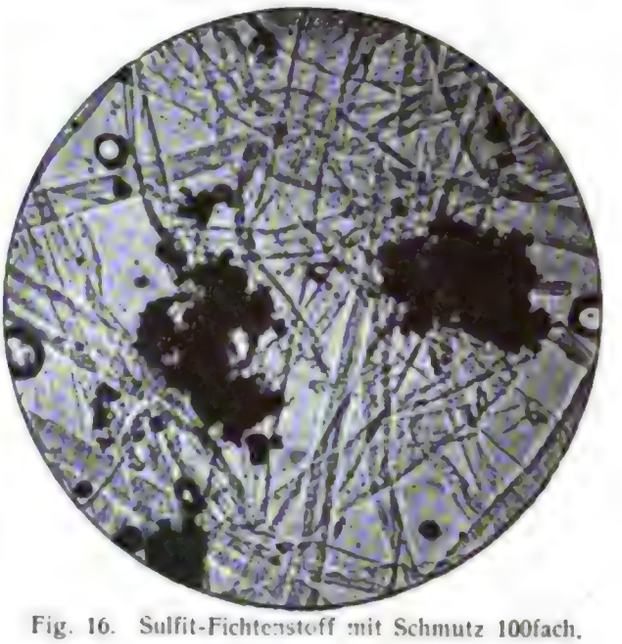


Fig. 16. Sulfit-Fichtenstoff mit Schmutz 100fach.

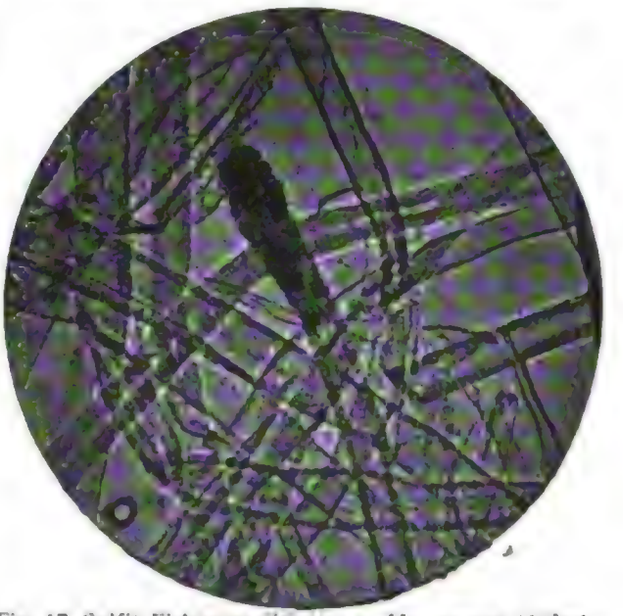


Fig. 17. Sulfit-Fichtenstoff Spitze m. Harzansatz 100fach.

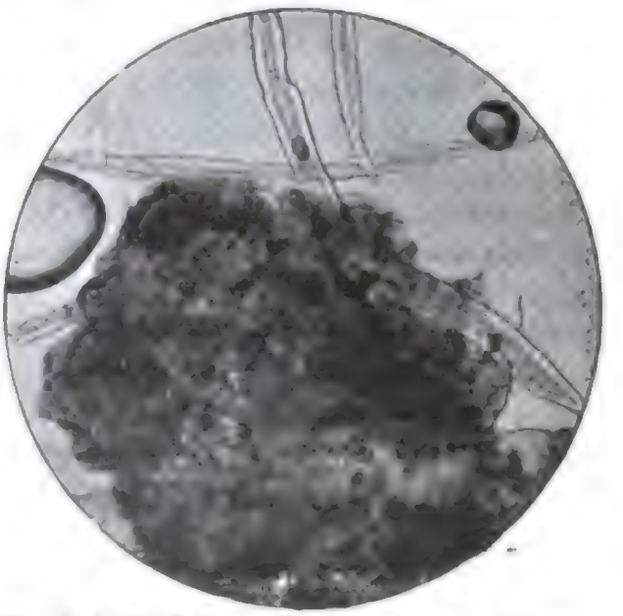


Fig. 18. Sulfit-Fichtenstoff mit Harzklumpen 100fach.

Tafel 292. **Vergrösserte Zellstoffbilder.**

Digitized by Google

Kapillarität der Zellen.

Die Kapillarität, d. h. die Fähigkeit hohler Zellen — im weiteren Sinne auch der Zwischenräume zwischen Zellenkomplexen —, Flüssigkeiten nach allen Seiten hin, auch der Schwerkraft der Erde entgegen wirkend, wandern bezw. aufsteigen zu lassen, ist im Abschnitt II. A, S. 14 etc. ausführlich behandelt, auch über

Diosmose der Zellenwände

finden sich, so viel es dem Praktiker wissenswert erscheinen mag, einige Andeutungen.

Die Doppelbrechung der Zellstoffe

ist ebenfalls II A, S. 15—18 besprochen.

Die Festigkeit auf Zerreissen der Zellmembran.

Dieselbe hat einen massgeblichen Einfluss auf die Zerreiss-Festigkeit der Halbstoffe und der daraus gefertigten Papiere; sie ist experimentell nicht leicht bestimmbar und muss für unsere Holz- und Strohzellstoffe noch gefunden werden.

Bekannt geworden sind*:

Hanf	30000 m	Reisslänge
Baumwolle	25000 „	„
Flachs	24000 „	„
Jute	20000 „	„

A. Pauly** hat nun gefunden, dass die Doppelbrechung einer Faser (zwischen den Nikolschen Prismen eines Polarisations-Mikroskopes) der Festigkeit bezw. der Reisslänge derselben proportional ist. Pauly gibt Erklärungen, Tabellen über Phasendifferenz (spezifische Drehung) oder absolute Doppelbrechung, Formeln und Tabellen für relative Doppelbrechung und Berechnungen der Reisslängen. Letztere stimmen gut mit den oben gegebenen wirklichen oder durch Versuche direkt gefundenen Festigkeitswerten überein.

Ueber die Zerreissfestigkeit unserer Stroh- und Holzzellmembranen liegen, wie oben bereits gesagt, noch keine direkten Versuche vor, doch kann man nach angestellten Papierfestigkeitsprüfungen schliessen, dass sowohl Zerreissfestigkeit als auch Bruchdehnung nicht unbedeutend sind. An Kraftpapieren sind Reisslängen bis zu 9000 m und Bruchdehnungen von 5 pCt. und darüber beobachtet worden, an Pergamynpapieren Reisslängen bis zu 8575 m (vergl. oben S. 621) und Bruchdehnungen bis zu 7,6 pCt.

Mit diesen 8—9000 m Reisslänge der Papiere ist die wirkliche Reisslänge der Membran selbstverständlich noch lange nicht erreicht, sie liegt wohl auch bei der Zahl der Jute, d. h. bei etwa 20000 m.

Dichroismus der Zellstoffe.

Selleger* macht vom Dichroismus, d. h. der Eigenschaft doppeltbrechender Substanzen, im durchfallenden Licht des Mikroskopes mit einem Nikolschen Prisma, also im einfach polarisierten Lichte nach zwei Richtungen verschiedene Farben des durchfallenden Lichtes zu zeigen, an mit Benzoazurine gleich stark ausgefärbten Fasern Gebrauch. Er spricht über das verschiedene Verhalten von ausgefärbten Leinen-, Baumwolle- und Nadelholzzellen und kommt zu dem Schluss, dass die Herbstholzzellen starken Dichroismus zeigen, während die Frühjahrsholzzellen nur wenig Farbenwechsel geben.

Widerstandsfähigkeit der Zellstoffe gegen die Zeit.

Von den Surrogatpapieren, die aus Zellstoff hergestellt sind, wissen wir nichts Bestimmtes über ihre Dauerhaftigkeit während langer Zeitperioden.

Dass die vom Prediger Dr. J. Chr. Schäffer 1765 hergestellten Papiere aus Stroh und Holz sich die 142 Jahre seit ihrer Herstellung gut und kräftig erhalten haben, ist noch kein Beweis für lange Dauer unserer Papiere aus Stroh- und Holzzellstoff. Jene Schäfferschen Papiere bestehen aus im wesentlichen mechanisch zermalmten Pflanzentrümmern, die keine energische chemische Behandlung wie unsere modernen Zellstoffe durchzumachen hatten.

Man kann also von den Schäfferschen Stroh- und Holzpapiermustern sagen, sie be-

* König-Erdmanns allgemeine Warenkunde. 14. Auflage, 1906.

** Zentralblatt f. d. oesterr.-ung. Papierindustrie. Jg. 1907, S. 321/26.

* Papier-Fabrikant, Jg. 1907, S. 1349/52. Polarisation und Dichroismus.

Digitized by Google

stehen aus zerstampftem Stroh- und Holzgewebe. Diese Papiere sind Stroh und Holz, welche, an und für sich bei trockener Aufbewahrung schon langen Zeiträumen trotzend, noch durch eine tierische Leimschicht geschützt, gleiche Berechtigung jahrhundertlanger Dauer haben wie ein Leinen- oder Hanfpapier aus dem 14. Jahrhundert, welches unter günstigen Lagerbedingungen nach über 500 Jahren noch Eigenschaften zeigt wie ein modernes Normalpapier I, das vor wenigen Tagen erst fertiggestellt wurde.

Verfasser kann Papiere aus Natronzellstoff vorführen, die s. Z. wegen ihrer Güte und Festigkeit gelobt, heute nach einer Dauer von 20 bis 30 Jahren brüchig und stark vergilbt sind. Er erinnert an das Gesagte auf S. 565 etc. über das Vergilben schön weiss gebleichter Zellstoffe. Vor 15 Jahren hochgebleichte Holzzellstoffe einer unserer besten Fabriken sind in Farbe und Zähigkeit vollständig verändert, sie erscheinen gegen die Parallelmuster ungebleichter Stoffe derselben Firma viel dunkler und weniger fest als letztere.

Schon vor 12 Jahren* habe ich darauf hingewiesen, dass man diese nachträglichen Veränderungen durch die scharfen Eingriffe unserer chemischen Vorgänge in die Natur der papierstoffbildenden Pflanzenkörper wohl erklären könne.

Die Leinen- und Hanfstoffe der Papiere des 14. Jahrhunderts wurden aus feinsten, getragenen, vielfach gewaschenen und wiederholt in der Sonne gebleichten Leinen- oder Hanflumpen durch mehrtägiges Einweichen in Wasser, Bleichen an der Sonne und durch Stampfen gewonnen. (Das Faulen der Lumpen soll erst im 15. Jahrhundert aufgekommen sein und wurde wohl selten an Stoffen für die besten Papiere geübt.)

Welchen scharfen Eingriffen muss dagegen Stroh und Holz ausgesetzt werden, ehe sie in Zellstoff umgewandelt sind!

Zunächst wird durch Kochen eine der Zellulose ähnliche Substanz, die Interzellularsubstanz des Pflanzengewebes zerstört oder gelöst, dann werden aus den Zellwänden die Infiltrationsstoffe beseitigt. Es ist auch bekannt, dass beim Kochen ein Teil der Zellulose selbst zerstört wird. Dann folgt der Vorgang des Bleichens, bei dem leicht ein Teil der Zellulose in Hydrozellulose oder in Oxyzellulose etc. übergeführt wird. Die Rückstände der Koch- und Bleichflüssigkeiten sind erfahrungsgemäss imstande, weitere Veränderungen an der Zellulose zu bewirken, ja teilweise einen Zerfall derselben herbeizuführen. Wie leicht einige Bestandteile des Zellstoffes schon durch äussere Wärme-Einflüsse verändert werden, ist durch Dr. H. Hofmann (s. vorn S. 617) gezeigt worden; schon bei einer Temperatur von 90° C tritt dies ein.

Glücklicherweise scheint es ein einfaches Mittel zu geben, in den Stoffen das schnelle Brüchigwerden und das Zurückgehen der Bleiche zu verhindern; es besteht, wie oben schon gesagt wurde, in der gründlichen Entfernung von Laugen-, Säure-, Salz- und Chlorresten aus dem Stoff durch Waschen mit reinem Wasser. Wenigstens können wir uns nur so erklären, dass es auch Stroh-, Holzzellstoffe und Papiere aus diesen Stoffen gibt, die 20—30 Jahre ihre schöne Weisse und Zähigkeit bewahrt haben.

Volle Gewissheit, ob das, was in 20 bis 30 Jahren an solchen Erzeugnissen beobachtet worden ist, auf 100 Jahre oder mehrere Jahrhunderte zutrifft, und ob schliesslich alle heute erzeugten Stoffe und Papiere sich in Dauerhaftigkeit mit den Lumpenpapieren vergleichen lassen, haben wir nicht.

Der von der Kgl. preuss. Materialprüfungsanstalt zu Grosslichterfelde-West beschrittene Weg, Papiere aus allen Stoffarten Jahrzehnte und Jahrhunderte aufzubewahren und von Zeit zu Zeit auf ihre mechanischen und sonstigen Eigenschaften zu prüfen, erscheint zunächst als der einzig richtige Weg, die Frage der Dauer der Zellstoffe und der daraus gefertigten Papiere beantworten zu können.

* Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1895 S. 1578.

Digitized by Google

Chemisches.

Im Abschnitte II A. Rohstoffe S. 3—7 war über die Pflanzenstoffe nach ihrem chemischen Charakter und ihrem Verhalten bei chemischen Einwirkungen bereits einiges mitgeteilt. Aus dem weiter oben S. 131 über Allgemeines und chemische Vorgänge bei der Zellstoffbereitung Gesagten ist weiteres zu entnehmen.

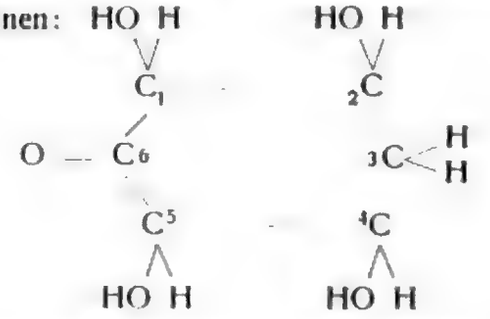
Prof. Dr. G. Bornemann* gab in einem zu Chemnitz 1900 gehaltenen Vortrage, der im Wochenblatt für Papierfabrikation Jg. 1901 No. 1—7 Abdruck fand, aufklärende Mitteilungen, aus denen hier einiges wiederholt sein darf.

Die Wandungen junger Pflanzenzellen bestehen fast ausschliesslich aus Zellulose, einem Kohlenhydrat von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$. Die Molekulargrösse der Verbindung und ihre Konstitution sind noch nicht ausreichend aufgeklärt. Leinenzellen und Baumwollhaare sind von reinerer Beschaffenheit, Holz- und Strohzellen enthalten im Lumen wie in der Membransubstanz eingewanderte stickstoffhaltige organische und verschiedene anorganische Stoffe.

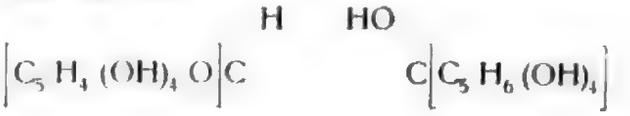
Die reine Zellulose ist amorph, farb-, geruch- und geschmacklos, besitzt einen eigentümlichen, unter Umständen seidenartigen Glanz und ist hygroskopisch; ihre Dichte ist 1,52 (Wasser = 1 gesetzt). Sie ist gegen Luft, Wasser und die meisten Lösungsmittel beständig; mit gewissen Gärungserregern liefert sie bei Gegenwart von Wasser je nach Umständen Wasserstoff und Kohlensäure, oder Methan (Sumpfgas) und Kohlensäure; mehr noch entstehen Essigaldehyd, Isobuttersäure und Essigsäure.

Die Zellmembran unserer Pflanzen scheint kein einheitlicher chemischer Körper zu sein; seit Jahrzehnten hat man die Zellmembranen verschiedener Pflanzen untersucht (und dies stets bestätigt gefunden).

Schulze unterscheidet zunächst eigentliche Zellulose, die durch verdünnte Mineralsäuren oder Alkalien nur wenig angegriffen wird, sich in Kupferoxydammoniak auflöst und durch Wasseraddition in Dextrose (Traubenzucker) übergeführt werden kann, — man nennt sie daher auch wohl Dextrozellulose; ferner Mannozellulose, eine Verbindung, die in Mannose, eine andere Zuckerart, überführbar ist; und endlich die sogen. Hemizellulosen, die von Säuren und Laugen leicht chemisch verändert werden, ja in Laugen sich auflösen, bei der Hydrolyse aber die Zuckerarten Galaktose, Arabinose, Xylose usw. liefern. Die eigentliche Zellulose soll wegen ihrer Ueberführbarkeit in Traubenzucker als polymeres Anhydrid desselben aufgefasst werden: $(C_6\ H_{10}\ O_5)\ x$. Die normale Baumwollzellulose soll nach Cross und Bevan die Formel $C_{12}\ H_{20}\ O_{10}$ besitzen, sodass also $x = 2$ wäre; es sollen in ihr 8 Wasserreste und 2 Karboxyle vorhanden sein: $C_{10}\ H_{12}\ (OH)_8\ (CO)_2$. Die Jutezellulose soll wahrscheinlich $x = 3$ besitzen, aber aus einer α- und β-Zellulose bestehen, von denen die erstere eine Dextrozellulose, die zweite eine Pentazellulose ist. Die Schwierigkeiten der Untersuchungen mehren sich noch weiter dadurch, dass in verschiedenen Pflanzenfasern auch Oxyzellulosen nachgewiesen worden sind, so z. B. in den Zellstoffen des Spartograses und Haferstrohs. Die Konstitution des einfachen Zellulosemoleküls glauben Cross und Bevan durch die folgende Formel wiedergeben zu können:



Die Polymerisierung des Moleküls soll durch Verkettung zwischen (3) CH_2 und (6) CO herbeigeführt werden; z. B. für $C_{12}\ H_{20}\ O_{10}$:



* Prof. Dr. Bornemann gestattete dem Verfasser in dankenswerter Liebenswürdigkeit die beliebige Benutzung seiner wertvollen Arbeit.

Bumcke und Wolffenstein glauben Zellulose als $(C_6 H_{10} O_5)_6$ auffassen zu sollen, während A. Nastukoff die Zellulose des schwedischen Filtrierpapiers in Lösung als $(C_6 H_{10} O_5)_{40}$ bestimmt. Bei sehr lange anhaltendem Kochen in Wasser geht Zellulose sehr langsam in einen dextrinartigen Körper über. Schon schwache Säuren verwandeln Zellulose bei langer Berührung und beim Erhitzen in Hydrozellulose. Englische Schwefelsäure löst Zellulose schon kalt, wobei sich vielleicht Zelluloseschwefelsäure $C_{18} H_{20} O_{10} (SO_3)_2$ bildet. 30 Gewichtsteile einer 75 bis 96% Schwefelsäure lösen Zellulose auf, aus der Lösung fällt beim Verdünnen mit Wasser Hydrozellulose oder Amyloid aus, dieselbe Substanz, die aus Baumwollpapier bei Behandlung mit Schwefelsäure entsteht und der die Formel $(C_{12} H_{22} O_{11})_n$ oder $n (C_{12} H_{20} O_{10} + H_2O)$ gegeben ist. Auch beim Kochen in 60% Salpetersäure bildet sich erst Hydrozellulose, die schliesslich in Oxyzellulose übergeht. Konzentrierte Salpetersäure verwandelt die Zellulose in Zellulosenitrate (Nitrozellulosen). Gemische von Tetra- und Pentanitrat, aufgelöst in Aetheralkohol, bilden das bekannte Kollodium. Ein interessantes und wichtiges Lösungsmittel ist ferner das Essigsäureanhydrid, welches wie Dr. Lederer zuerst gezeigt hat, Zelluloseazetate von grosser praktischer Bedeutung gewinnen lässt. Je nach Menge, Temperatur und Einwirkungsdauer bilden sich Mono-, Di- oder Triazetylzellulosen. Die Triazetylzellulose $C_6 H_7 (C_2 H_3 O)_3 O_5$, welche beim mässigen Erwärmen von Hydrozellulose bei Gegenwart von Schwefelsäure unter Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht, löst sich in Chloroform auf, und aus den kolloidalen Lösungen bilden sich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels Häutchen (Films) von Zelluloseazetat, welche durch Unempfindlichkeit gegen Wasser ausgezeichnet sind.

Auch Laugen wirken auf Zellulose unter Bildung neuer Verbindungen ein. Natron- und Kalilauge bilden die Natronzellulose $(C_6 H_{10} O_5)_2$ 2NaOH bezw. die Kalizellulose $(C_6 H_{10} O_5)_2$ 2KOH. Bekannt ist ferner das schon 1857 aufgefundene Lösungsmittel Kupferoxydammoniak, das sogenannte Schweizer'sche Reagens, welches die Zellulose leicht und schnell zu einer gallertähnlichen Masse umwandelt, wahrscheinlich aber nur kolloidal löst. Auch aus dieser Lösung wird die Zellulose beim Ansäuern oder durch Kochsalz oder durch starke Verdünnung als Zellulosehydrat wieder abgeschieden.

Zusammensetzung der Zellstoff-Rohstoffe.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Holzes und Strohes sei unter Mitbenutzung einer Arbeit des Prof. Dr. Tollens, Göttingen in der Papier-Zeitung Nr. 56, 60 und 61, Jg. 1907 folgendes nachgetragen:

In Holz und Stroh unterscheidet man neben der Zellulose $n(C_6 H_{10} O_5)$ und Lignin auch Pentosane, Hexosane und andere Substanzen.

Zellulose, über welche oben ausführlich berichtet wurde, ist das Hauptmaterial für Bildung der Schlauchwandsubstanz der Pflanzenzellen.

Lignin macht die Hauptmenge der inkrustierenden Substanzen (Infiltrations- und Zwischenlamellen-Substanzen) der verholzten Zellen aus.

Die Zusammensetzung des Lignins kennt man nicht genau, man weiss nur, dass es prozentisch mehr Kohlenstoff enthält als Zellulose und Pentosan, ferner weiss man, dass an die Ligninstoffe mehr oder weniger Methylgruppen (CH_3) in Sauerstoffverbindung (also Oxymethyl OCH_3) gebunden sind. Die Methylgruppen können durch Kochen mit Jodwasserstoff als Methyljodür abgespalten und bestimmt werden.

Lignin gibt die bekannten Holz- oder Lignin-Reaktionen mit Anilin-Schwefelsäure „gelb", mit Phlorogluzin-Salzsäure „violettrot", welche der Existenz aldehydischer Stoffe im Lignin zugeschrieben werden. Prof. Tollens weist auch auf das neueste von Wheele

Digitized by Google

empfohlene Lignin-Reagens,* das Para-Nitroanilin in salzsaurer Lösung, hin. Dasselbe gibt eine lebhafte braunrote Färbung. Die Ligninfärbungen entstehen bei kalter Behandlung.

Pentosane ($C_5 H_8 O_4$) treten als Xylan oder Holzgummi im Holz, Stroh etc., oder als Araban im Gummi arabicum, Kirschgummi etc. einzeln oder manchmal auch gemischt als Arabo-Xylan auf.

Galakto-Araban ist manchmal in den Rohstoffen als eine Kombination von Pentosan und Hexosan auftretend anzunehmen.

Beim Kochen der Pentosane mit verdünnter Säure findet eine Wasseraufnahme und Auflösung, d. h. eine Hydrolyse der Pentosane unter Bildung der Pentosen statt.

Pentosen ($C_5 H_{10} O_5$) entstehen also aus bestimmten Muttersubstanzen unserer Rohstoffe, den Pentosanen durch Wasseraufnahme:

$$\underset{\text{Pentosane}}{C_5 H_8 O_4} + H_2 O = \underset{\text{Pentose}}{C_5 H_{10} O_5}$$

Entstehen bei der Hydrolyse von Pflanzenstoffen neben Pentosen auch Zuckerarten der Formel $C_6 H_{12} O_6$, so muss man in ersteren Pentosan und Hexosan, wie oben schon gesagt, annehmen.

In ihrem chemischen Verhalten ähneln die Pentosen dem Traubenzucker. So reduzieren sie wie dieser die Fehling'sche alkalische Kupferlösung und geben charakteristische Farbenreaktionen. Beim Erwärmen kleiner Mengen von Pentose mit 9—10prozentiger Salzsäure und etwas Phlorogluzin erhält man eine schöne Violettfärbung, welche man durch Schütteln mit Amylalkohol ausziehen kann. Das Spektrum solcher violetten Flüssigkeiten zeigt eine sehr charakteristische dunkle und breite Absorptionslinie (den sog. Pentosenstreifen) neben der Natriumlinie nach dem Blau zu. Ersetzt man Phlorogluzin durch Orzin, so erhält man eine Blaufärbung, und im Spektrum liegt der Absorptionsstreifen an der Stelle der Natriumlinie. Lignin gibt die charakteristischen Pentosenstreifen im Spektrum nicht.

Beim Kochen von Pentosen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure tritt ein schwach aromatischer Geruch auf. Destilliert man die Flüssigkeit, so kann man im Destillat Furfurol $C_5 H_4 O_2$ abscheiden, indem die Pentose 3 Moleküle Wasser abspaltet:

$$\underset{\text{Pentose}}{C_5 H_{10} O_5} = \underset{\text{Furfurol}}{C_5 H_4 O_2} + 3 H_2 O$$

Furfurol ist dadurch ausgezeichnet, dass es mit einer Lösung von Anilin in Essigsäure purpurrote Färbungen gibt und aus Lösungen in verdünnter Salzsäure durch Phlorogluzin quantitativ als Furfurol-Phlorogluzid ausgefällt wird.

Diese Reaktionen sind von praktischer Bedeutung, weil man mit ihrer Hilfe die in Pflanzenstoffen, Holz und Papier vorhandenen Pentosane nachweisen kann. Kochende Salzsäure führt, wie oben bereits erwähnt, die Pentosane durch Hydrolyse in Pentosen über, welche bei der Destillation Furfurol abspalten. Das Furfurol kann mit Anilinazetat nachgewiesen und mit Phlorogluzin ausgefällt werden. Reine Pflanzenfasern, wie reiner Flachs, reine Baumwolle, reine Leinen- und Baumwolllumpen liefern kaum Furfurol, und sie geben weder Farben noch Spektralreaktionen. Zellulose aus jungen Pflanzenorganen verhält sich wie reine Pflanzenfasern, während verholzte Pflanzenzellen die genannten Reaktionen geben.

Die quantitative Bestimmung der Pentosane ist durch die Salzsäure-Destillationsmethode geglückt, nachdem im Phlorogluzin ein vorzügliches Fällungsmittel für das aus den Pentosanen entstandene Furfurol gefunden worden war. Die von E. Kröber endgültig ausgearbeitete Methode ist im Journal für Landwirtschaft 1900 S. 355 und in einer Kollektiv-Abhandlung von Prof. Tollens im Journal f. Landwirtschaft 1896 S. 171 beschrieben. Es werden 1—3 g der zu untersuchenden Substanz (Holz, Papier u. dgl.) mit Salzsäure von 1,06 sp. Gew. versetzt und destilliert, bis kein Furfurol mehr in das Destillat übergeht, was festgestellt wird, indem man einen Tropfen des Destillats auf einen mit Anilinazetat befeuchteten Papierstreifen tupft und die Destillation fortsetzt, bis keine Rötung mehr entsteht. Aus dem Destillat wird mit Phloro-

* Berichte der D. Chem. Ges. 1907, S. 1888.

Digitized by Google

gluzin, welches vorher in Salzsäure gelöst ist, Furfurol-Phlorogluzid ausgefällt, das ausgewaschen und getrocknet wird. Die Gewichte der Phlorogluzide entsprechen den in den Ausgangsmaterialien enthaltenen Pentosanen.

Die Pentosane sind in den letzten 10 Jahren von verschiedenen Forschern in vielen Pflanzen der Menge nach bestimmt worden.

E. Kröber* gibt an

Fichtenholz	11,62%	Pentosan
Buchenholz	25,91 „	„

Das Göttinger agrikultur-chemische Laboratorium

Fichtenholz	8,83—9,20%	Pentosan
Eichenholz	19,69 %	„
Birkenholz	25,21 %	„
Ahornholz	30,67 %	„
Buchenholz	23,18—33,12 %	„

Kröber hat die Papiermaterialien speziell untersucht und fand**

Material	Pentosan	
	% im rohen Material	% auf aschenfreie Trockensubstanz berechnet
Holzschliff . .	10,74—11,03	11,93—12,24
Gebl. Strohstoff	24,19	26,76
Natronzellulose .	7,22	7,83
Gebleichte Sulfitzellulose . .	6,48	7,09
Gebl. Natronzell.	5,91	6,41
Feuchte Leinen-	0,78	2,20
Feuchte Baumwollmasse .	0,40—0,42	1,03
Alte surrogatfreie Papiere . .	1,40—1,45	

Es folgen weitere Untersuchungsresultate, und Tollens sagt wörtlich*:

„Als allgemeinen Durchschnitt kann man wohl folgendes annehmen:

Holzschliff	12%	Pentosan
Natronzellulose	6%	„
Sulfitzellulose	7%	„
Baumwolle	1%	„ „

Auf dem verschiedenen Pentosanegehalt von Papieren aus zwei Stoffen mit bekanntem Pentosanegehalt basiert nun eine neue Tollenssche Methode der quantitativen Bestimmung der Einzelstoffe im Papier.

Eine andere Methode, die neben der Tollens'schen Erwähnung verdient, ist die von Cross, Bevan und Briggs (Chem. Ztg. 1907, No. 58). Sie benutzen die Eigenschaft des Lignins, unter gewissen Umständen Phlorogluzin zu absorbieren unter Bildung von Lignon-Phlorogluzid. Man bekommt bei der titrimetrischen Bestimmung des absorbierten Phlorogluzins dann je nach dem Ligningehalt des untersuchten Materials einen bestimmten Phlorogluzinabsorptionswert, der eine quantitative Bestimmung der Einzel-Bestandteile des Papiers ermöglicht.

Holzgummi. Extrahiert man Buchenholz oder Stroh mit Natronlauge, so lässt sich der grösste Teil der Pentosane aus dieser Lösung mit Alkohol niederschlagen. Den Niederschlag nennt man „Holzgummi" oder „Xylan"; aus ihm lässt sich besonders leicht Xylose oder Holzzucker darstellen.

Kröber fand in diesem rohen Holzgummi:

aus Buchenholz	54,12—71,40%	reines Xylan	($C_5 H_8 O_4$)
	82,31—86,26%	„	„ der wasser- und aschenfreien Substanz.
aus Weizenstroh	54,12%	„	„
	88,10%	„	„ der wasser- und aschenfreien Substanz.

Rohfaser. Henneberg kocht Vegetabilien, Stroh, Heu u. dgl., mit verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Kalilauge und nennt die zurückbleibende Fasermasse „Rohfaser", König erhitzt Vegetabilien mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Glyzerin und erhält auch Rohfaser; erstere ist reich, letztere arm an Pentosan.

* Journ. f. Landwirtsch. 1901, S. 7.

** ebenda S. 16.

* Papier-Zeitung Jg. 1907, S. 2686.

Digitized by Google

Rohfaser aus Heu enthält nach Kröber					4,13%	Pentosan,	Henneberg-Methode
„	„	Heu	„	„	„	0,51%	„	König-Methode
„	„	Stroh	„	„	„	0,80%	„	„	„

Verwendung der Zellstoffe.

Die Verwendung der Zellstoffe ist eine ausserordentlich vielfache. Ihr Hauptabsatzfeld bildet die Papierindustrie, welche für die Verwendung der Holzzellstoffe, teilweise neben Hadern oder mechanischem Holzstoff, zu Zellstoffpackpapieren und reinen Zellstoffpapieren aller Art, als Schreib-, Bücher-, imitiertes Pergamentpapier, das vorwiegend aus Sulfitzellstoff bestehende Pergamyn etc. einen ausserordentlich grossen Absatz gewährt. Dünnes ungeleimtes Zellstoffpapier bildet auch den Grundstoff für die Herstellung von Vulkan- und Hartfiber. Oberflächlich durch Chlorzink in Hydrozellulose verwandelte Papierbogen werden mehrlagig zusammengerollt und unter Anwendung hydraulischen Druckes zusammengeschweisst. (Man unterscheidet biegsame und harte Vulkanfiber.) Im letzten Jahrzent hat ferner die mechanische Verspinnung von Zellstoff zu Zellstoff- oder Papiergarnen, welche später noch näher erwähnt werden wird, lebhaftes Interesse erweckt. Im Gegensatz hierzu steht die Verwendung chemisch gelösten Zellstoffs, welche die Herstellung von Nitrozellulosen, die damit zusammenhängenden Fabrikationen von Schiessbaumwolle, rauchlosem Pulver, Kollodium (Zaponlacken), Zelluloid (aus Kollodiumwolle und Kampfer) umfasst. Hierher gehören ferner die Gewinnung von Kupferoxydammoniak- und von Zellulosexanthogenat, d. h. Viskoselösungen, und die Verwendung dieser Lösungen zur Herstellung von Films, Platten, Fäden (sogenannter künstlicher Seide), ebenso die Herstellung und Verwendung von Zelluloseazetaten für die verschiedensten Zwecke. Endlich finden auch die vorgenannten Zelluloselösungen in der verschiedensten Zusammensetzung und unter den Bezeichnungen Zaponlack, Pegamoid (eine Teigmasse aus Zelluloid und Rizinusöl), Viskoid, Azetol u. s. w. immer mehr zunehmende Anwendung in der Appretur. Die Appretur von Baumwollgeweben und Fäden, die Papier- und Stoffappretur (Buchbinderleinen, Lederpappen, Glanztapeten, wasserdichte Gewebe u. s. w.) gehören hierher. Als Problem der Zukunft bezeichnet Bornemann die Gewinnung der gelösten Zellulose in Form spinnbarer Fäden aus den Ablaugen der Zellstofffabriken; freilich sei vorerst wenig Hoffnung zur Lösung dieses Problems, da die Ablauge in ihrer Zusammensetzung noch nicht genügend erforscht und zu sehr verdünnt ist. Man vergleiche hierzu das über Ablaugen S. 460—479 Gesagte.

Papierstoffgarne, mechanische Zellstoff-Verspinnung.

Die Japaner waren wohl die ersten Papiergarnerzeuger. Sie drehten Seidenpapier mit der Hand zusammen und benutzten diese Papierfäden als Bindfäden. Dr. Max Müller-Altdamm* berichtete 1903 in einem in Berlin anlässlich des V. internationalen Kongresses für angewandte Chemie gehaltenen Vortrage über die Entwickelung der Nassspinnerei, aus welchem einige interessante Angaben wiederholt sein mögen. Hiernach gebührt den Herren Dr. Carl Kellner und Gustav Türk das Verdienst, zuerst (1891/92) ein praktisch verwendbares Nassspinnverfahren für Holzzellstoff geschaffen und damit die Ansicht widerlegt zu haben, dass Holzzellstoff zu kurzfaserig sei, um versponnen werden zu können. Die Fabrikation zerfällt bei diesem Verfahren in einen papiertechnischen und einen spinnereitechnischen Teil. Der im Holländer aufgelöste und nur wenig gemahlene Zellstoff wird in üblicher Weise der Stoffbütte zugeführt, von welcher der entsprechend verdünnte Stoff auf eine Rundsieb- oder Langsiebpapiermaschine gelangt, welche die besondere Aufgabe hat, eine in Streifen

* Dr. Max Müller gestattete dem Verfasser in dankenswerter Weise die Benutzung seiner Angaben. Vgl. Pap. Ztg. 1903 pag. 1751/52.

geteilte, aber noch schwach zusammenhängende Papierbahn zu bilden. Dies geschieht durch Anbringen undurchlässiger Streifen auf dem Siebtuch, durch Schneidedrähte, Wasser- oder Luftstrahlen, durch Zerquetschen oder Zerschneiden der Papierbahn. Die so erhaltenen Papierstreifen haben rauhe Ränder und werden nach Angabe der Erfinder zweckmässig auf 75 pCt Lufttrockengehalt gebracht. Hierdurch erhalten sie genügend festes Gefüge, um direkt zu dickeren, groben Garnen versponnen zu werden, während zur Herstellung feiner und feinster Garne von hoher Gleichmässigkeit des Fadens zweckmässig eine Nitschelung der halbfeuchten Papierbändchen vorgenommen und der sogenannte Vorgarnfaden dann erst versponnen wird. Durch den Nitschelprozess gewinnt der Faden wesentlich an Festigkeit, und in der Patentspinnerei A.-G. Altdamm wurden nach diesem Verfahren Garne bis zur Feinheitsnummer 20 hergestellt (d. i. 20000 m Länge pro Kilo Garn). Die nach den Patenten von Dr. Kellner und Türk arbeitenden und durch Patentanmeldungen von Leinveber-Chemnitz und Dr. Max Müller-Altdamm vereinfachten Verfahren werden von der Süddeutschen Jutespinnerei in Waldhof bei Mannheim im Grossbetriebe benutzt und liefern sogenannte Licella-Garne. Als Rohmaterial ist jeder Holzzellstoff, ja sogar geringwertiger Holzschliff geeignet. Besonders schöne geschmeidige Garne lassen sich aus Natronzellstoff herstellen.

Die Firma Claviez & Co. in Adorf (Sachsen) stellt nach eigenen 1897 genommenen Patenten Papiergarne her, welche Xylolingarne genannt werden. Bei diesem Verfahren dienen fertige Papierrollen als Ausgangsmaterial. Das Papier wird in telegraphenrollenähnliche Scheiben zerlegt, die einzelnen Scheiben werden dann flach hingelegt, und das Papierband wird aus der Mitte heraus abgezogen. Zugleich wird ein Baumwollfädchen mit abgesponnen, so dass der Xylolinfaden einen Papierfaden mit Baumwollseele darstellt, wodurch die Festigkeit des Fadens erhöht erscheint. Nach Patenten von Rud. Kron, Golzern 1901/02 werden sogenannte Silvalingarne aus Papierstoffen erzeugt, welche sich nur wenig von den Licellagarnen unterscheiden und ungenitschelte Papierstoffgarne ohne Baumwollseele darstellen. Aus halbfeuchten Sammelrollen (lose zusammenhängenden Papierstreifenrollen), welche den Spinnmaschinen direkt vorgelegt werden, werden die einzelnen Papierbändchen aus der Mitte heraus abgezogen und direkt zusammengedreht.

In einem Vortrage,* welchen Verfasser 1906 im Chemnitzer Bezirksverein des Vereins deutscher Ingenieure „über Garne und Gewebe aus Papierstoff" gehalten hatte, schliesst der Bericht des Verfassers mit folgenden Ausführungen:

Nach Ueberwindung vieler sich bietender Schwierigkeiten sind die Licellagarne schon seit längerer Zeit als Ersatz von Jute-Baumwolle- und anderen Garnen im Handel. Die Licellagarne sind nach Altdammer Bericht verwebt zu Steifleinen, Tapeten, Stäbchenrouleaux, Teppichen, Kleider- und Möbelstoffen, Handtüchern und Tischtüchern. Sie lassen sich wiederholt waschen. Die Licellagarne lassen sich gut färben. Durch chemische Behandlung lässt sich die Festigkeit der Papiergarne wesentlich erhöhen; sie erscheinen dann glatt und glänzend wie Eisengarne, haben grosse Reissfestigkeit und Elastizität und kommen unter dem Namen Ferrofil und Ferrocellin in den Handel; sie werden zu Litzen, Borten, Hosenträgern und Gürtelpatten (wie vorgezeigte Muster veranschaulichen) verarbeitet. Das Streben der Nassspinnerei geht dahin, die teueren Textilfasern (z. B. Baumwolle à kg 55—60 Pfg.), wo es angeht, durch billigere Zellulose (à kg 17—18 Pfg.) zu ersetzen. Die Weltproduktion an Textilfasern war 1902: 6400000 t. Deutschland verbrauchte 1903 an Jute, Flachs, Baumwolle und Wolle 762000 t im Werte von 811353000 M, von denen das meiste importiert werden musste. Könnte man einen Teil dieser Fasern durch Zellulose, die im

* Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1907, Bd. 51, Seite 951 52.

Digitized by Google

eigenen Lande erzeugt wird, ersetzen, so würde man von der Preistreiberei des Auslandes unabhängig und erhielte eine grosse Summe Geldes dem Vaterlande. Redner vergleicht die eifrige, aber unrichtige Abwehr dieser Garne mit der Abneigung der Papiermacher vor 50 Jahren gegen die Surrogate der Lumpenstoffe und glaubt, dass für Gewebe weniger anstrengenden Gebrauches die Zellulose- und Papiergarne sich mehr einführen und bewähren würden, als man heute glauben wolle.

Ueber die sich an den Vortrag anschliessende interessante Debatte heisst es in dem Bericht dann wörtlich weiter:

In der Besprechung bemerkt Herr Direktor Rohn, Chemnitz, dass es nicht richtig sei, bei der Empfehlung der Papiergarne in bezug auf den billigeren Preis immer die rohe Baumwolle, wie der Vortragende getan, zum Vergleich heranzuziehen. Papiergarne vermögen nie mit Garnen aus roher Baumwolle in Wettbewerb zu treten; sie sind höchstens dort anwendbar, wo das Garn zum Füllen des Gewebes dient, wo also keine Ansprüche an Festigkeit, Elastizität usw. gestellt werden. Solche Garne aber werden aus den Abfällen der Baumwollspinnerei, Flachs- und Jutespinnerei heute sehr billig hergestellt, und diese Rohstoffe sind nur ganz wenig teurer als die Zellulose. Die Vorbereitungskosten, d. h. das Bilden des Papierbändchens aus der Zellulose, dessen Zusammendrehen, Trocknen, Umspulen usw. sind aber kaum geringer oder ziemlich gleich denjenigen der Verspinnung dieser kurzen Baumwoll- und andern Fasern, so dass der Preisunterschied ganz unwesentlich sei; jedenfalls dürfte der geringe Preisunterschied durch den Vorzug der aus Fasern gesponnenen Garne gegenüber dem Papiergarne, wo die Fasern gewissermassen nur durch ein Klebemittel halten, vollständig aufgewogen werden. Es ist eben zu berücksichtigen, dass das Papiergarn von der Feuchtigkeit ganz ausserordentlich beeinflusst wird und demzufolge die Wiederverwendung einmal feucht gewordener Sachen sehr fraglich ist. Um dem Papiergarn, wie bei der Herstellung von Säcken, wo es als Schussgarn verwendet wird, die grössere Haltbarkeit und die sogenannte Fülle zu verleihen, muss es gezwirnt werden. Die Kosten des Zwirnens verteuern aber wieder das Garn. Wenn man das Papiergarn, um eine grössere Haltbarkeit zu erzielen, aus Baumwoll- und Bastfasern herstellen will, so sei das gegenüber der unmittelbaren Verspinnung der Fasern eine technologische Umkehrung, weil erst die Faser durch einen Holländer zerkleinert werden muss, um die Papierbildung zu ermöglichen, während sie sonst ohne Zerstörung sofort in den haltbaren Faden übergeführt werden kann.

Diesen auseinandergehenden Ansichten gegenüber wird einmal allein die Geschichte das Urteil sprechen können. Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass Verfasser in seinen Darlegungen ganz besonders auf Momente hingewiesen hat, welche für die Zukunft der Verspinnung kurzer Faserstoffe von Bedeutung werden können, nämlich auf die direkte und leichte Färbbarkeit der Papierstoffgarne, auf die Möglichkeit der Festigkeitserhöhung und der Vergrösserung der Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit. Es ist bekannt, dass Baumwolle erst abgekocht werden muss, um gefärbt werden zu können, während Papiergarne mit grosser Leichtigkeit direkt gefärbt werden können. Bedenkt man ferner, dass die genitschelten Papierstoffgarne und nicht minder die Claviezschen Garne schon ohne jegliche chemische Vorbehandlung nicht nur den Färbungsprozess ertragen, sondern auch im fertigen Gewebe mehrfache Wäsche gut bestehen, so wird man nicht im Zweifel darüber sein können, dass es bei Anwendung geeigneter chemischer Prozesse gelingen wird, die Festigkeit der Papiergarne für trockene und feuchte Verwendung derselben noch weiter zu erhöhen. Die Entwickelung der Zellstoffgarnindustrie hat aber auch in der jüngsten Zeit gezeigt, dass ihr Lebenskraft innewohnt. Wie dem Verfasser aus zuverlässiger Quelle berichtet wird, fehlt es schon heute nicht mehr an Absatz, und teilweise kann der Nach-

Digitized by Google

frage nach Zellstoffgarnen nicht genügt werden. Die Frage der Verwendbarkeit für verschiedene Zwecke ist damit gelöst, und der naturgemässen Fortentwickelung der einzelnen Herstellungsverfahren muss es vorbehalten bleiben, der jungen Industrie weitere Anerkennung und Bestand zu schaffen.

Kunstseidenfabrikation.

Verspinnung chemisch gelösten Zellstoffes.*

Schon Réaumur hatte 1734 in Réaumurs Mémoire pour servir à l'histoire des insectes den Gedanken ausgesprochen, dass es schliesslich doch möglich sein müsste, mit unserem Gummi und unseren Harzen oder deren Zubereitungen Seide herzustellen, da die von der Seidenraupe erzeugten Fäden doch nur eine erhärtete Gummiflüssigkeit darstellten. 1855 wurde Tudemare in Lausanne ein Patent auf Herstellung seidenähnlicher Fäden aus Nitrozellulose erteilt. Das Verfahren konnte aber im grossen nicht zur Ausführung kommen. Im Jahre 1883 stellte Swan in Bromley Fäden aus einer Lösung von Nitrozellulose in Essigsäure her, die verkohlt zur Glühlampenherstellung benutzt werden sollten, während Graf Hilaire de Chardonnet in Besançon durch seine 1884 und 1885 angemeldeten Patente** zuerst den Weg zur Erzeugung von künstlicher Seide im Grossbetriebe angegeben hat. Graf Chardonnet gilt daher mit Recht als Pionier für die Kunstseidenindustrie und konnte auf der Pariser Weltausstellung 1889 nicht nur ein erstes Bild der Kunstseidenfabrikation geben, sondern er führte auch Kunstseidenfäden und daraus hergestellte Produkte von einer Schönheit und Vollendung vor, welche die Bewunderung der Mitwelt erregten. 1890 nahm Louis Henry Despaissis ein Patent, Zellulose in Kupferoxydammoniak zu lösen, die Lösung durch haarfeine Oeffnungen zu pressen und durch Salzsäure, Schwefelsäure etc. in reine Zellulosefäden zurückzuverwandeln. Dieses Verfahren wurde im nächsten Jahrzehnt von Pauli, Fremery & Urban und Bronnert verbessert und bildet die Grundlage des Verfahrens zur Herstellung der Pauli-Seide, über die unten nähere Mitteilungen folgen. Uebrigens vergingen von 1889 an noch 10 Jahre, bevor es Chardonnet gelang, für die neue Industrie alle diejenigen Erfahrungen und Unterlagen zu schaffen, welche notwendig waren, das zuerst mit grossem Misstrauen betrachtete Kunstprodukt lohnend zu fabrizieren und Absatz dafür zu schaffen. Mit dem Jahre 1900 setzte der Beginn einer eigentlichen Kunstseidenindustrie ein. Man begegnete auf der Pariser Weltausstellung vom Jahre 1900 bereits einem Wettbewerb dreier verschiedener Systeme der Kunstseidenerzeugung. Den damals bereits fertig ausgearbeiteten ältesten Systemen, welche Nitrozellstoffseide und Glanzstoff (aus Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak) herstellten, stand ein Siegeslauf bevor, welcher mit Bezug auf die Höhe der erzielten Gewinne in der Industrie wohl einzig dasteht. Die Mode nahm die durch hohen Glanz vor der echten Seide ausgezeichnete Kunstseide so stürmisch auf, dass die jungen Fabriken mit dem Bedarf nicht Schritt halten konnten und der Preis für 1 kg Kunstseide auf 30 M und darüber stieg. Heute ist der Preis infolge des Entstehens zahlreicher Neuanlagen bereits auf die Hälfte gefallen, während sich der Verbrauch von Kunstseide in ständiger Zunahme befindet. Zunächst hat sich die Kunstseide das Hauptabsatzfeld bei der Herstellung von Spitzen und Besatzartikeln erobert. Inzwischen sind in der Fabrikation weitere Fortschritte gemacht worden, so dass jetzt Kunstseide schon im Garnhandel und in der Seidenweberei Aufnahme findet und sich ihr auf diesem Gebiete ein weiteres bedeutendes Absatzgebiet eröffnet. Die Kunstseidenerzeugung Deutschlands kann man heute jährlich auf 2 Millionen kg = 2000 t schätzen, gegenüber einem Verbrauch von echter Seide in Deutschland von etwa jährlich 40 Millionen kg = 40000 t.

Der grosse industrielle Erfolg, auf welchen die Kunstseidenerzeugung zurückblicken kann,

* Unter Benützung der Mitteilungen eines Freundes des Verfassers.

** Franz. Pat. 165349 vom 17. 11. 1884 und Zusätze, D. R.-P. 38368 Kl. 29. vom 20. 12. 1885.

Digitized by Google

hat eine äusserst grosse Zahl von Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden entstehen lassen. Diese gliedern sich in drei Gruppen:

1. Seide aus tierischen Stoffen, Eiweissstoffen u. s. w.
2. Seide aus Nitrozellstoff.
3. Seide aus nicht nitrierten pflanzlichen Stoffen.

1. Seide aus tierischen Stoffen.

Zu den Kunstseiden aus tierischen Stoffen gehören namentlich die sogenannten Gelatineseiden, welche man gewinnt, indem man Gelatine oder tierischen Leim in heissem Wasser löst und durch Zusatz von Kaliumbichromat oder anderen geeigneten Körpern, wie Formaldehyd, dem Leim nach dem Trocknen eine gewisse Wasserbeständigkeit gibt. Löst man tierischen Leim in Wasser und lässt die konzentrierte Lösung aus einem sehr feinen Rohr austreten, so verdunstet das Wasser in dem Augenblick des Austritts in die Luft, indem ein Faden übrig bleibt. Man beschleunigt die Fadenbildung dadurch, dass man einerseits Druck auf die im Rohr befindliche Flüssigkeit ausübt und andererseits den frisch gebildeten Faden zieht. In Nachahmung der Spinnarbeit der Seidenraupe vereinigt man eine gewisse Anzahl solcher feinen Einzelfäden zu einem Gesamtfaden. In der Praxis lässt man z. B. aus 15 bis 30 Glasröhrchen, deren Enden zugeschmolzen und mit einer kapillaren zylindrischen Oeffnung von etwa 0,08 mm Durchm. versehen sind, 15 bis 30 Einzelfädchen austreten, welche man sofort nach ihrer Bildung zusammennimmt und weiterverarbeitet, als hätte man es mit einem Einzelfaden zu tun. Man benutzt andererseits auch Glasröhrchen, welche durch einen mit 15 oder mehr Löchern versehenen Platindeckel verschlossen sind, so dass die Einzelfädchen in bestimmter Anzahl wie aus einer Brause heraustreten und leicht zu einem Gesamtfaden vereinigt werden können. Diese Einzelfädchen bleiben getrennt und dürfen nicht zusammenkleben, weil die Weichheit und die Füllungsfähigkeit der Kunstseide um so grösser ist, aus je mehr und je feineren Einzelfädchen der Faden zusammengesetzt ist.

Die Art der Fadenbildung ist allen Kunstseiden gemeinsam. Die entstehenden Fäden bilden meist zuerst nur an der Oberfläche erstarrte Gebilde, während der Kern noch flüssig ist, so dass durch Anwendung weiterer Mittel, z. B. durch die Einwirkung von Wärme während der späteren Ausarbeitung erst die Fertigstellung des Fadens erfolgt. Zu den wichtigen Operationen gehört auch die Hervorbringung des Seidenglanzes, welcher durch Streckung des Fadens im feuchten Zustande und durch Vornahme der Trocknung in diesem Zustande erzielt werden kann.

Die zu den einzelnen Herstellungsverfahren nötige Verarbeitungsweise ist fast für jedes bekannte System verschieden und erfordert eine besondere Apparatur. Besonders ist dies bei den Spinnmaschinen der Fall, welche für jede Zellstofflösung und jedes in Betracht kommende Fällungsverfahren der einzelnen Lösungen von den Fachleuten erst erdacht und in der Praxis ausprobiert werden mussten, so dass sich schon hieraus die grossen Schwierigkeiten erklären lassen, welche der praktischen Ausübung der einzelnen, nach den Patentschriften anscheinend bekannten Kunstseiden-Herstellungsverfahren entgegenstehen, worauf später noch hingewiesen werden wird.

Die hier zunächst erwähnten Kunstseiden aus tierischen Stoffen sind durch eine sehr geringe Wasserbeständigkeit gekennzeichnet. Daher erklärt es sich, dass diese Art von Kunstseiden bisher keine hohe praktische Bedeutung erlangen konnte und dass dieselben in dem Kunstseidengeschäft z. Z. noch keine Rolle spielen. Nur die Gelatineseide nach dem Verfahren von A. Millar in Glasgow* ist von einer englischen Gesellschaft grossindustriell hergestellt und als Vandura-Seide auf den Markt gebracht worden. Sie konnte sich trotz der billigen Herstellungskosten gegen die weit kostspieligeren Zellstoffseiden nicht behaupten.

* D. R.-P. 88225 Kl. 29 vom 11. 7. 1895.

Digitized by Google

Von grösserem Interesse ist das von Dr. Friedrich Todtenhaupt in Dessau beschriebene Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden für Haare und Gewebe* aus Kasein, welches darin besteht, dass letzteres in einer alkalischen Flüssigkeit (Natronlauge oder Ammoniak) gelöst und dann in Form dünner Fäden in ein Säurebad gepresst wird, da derartige Fäden weniger brennbar sein sollen als alle nach anderen Verfahren erzeugten Kunstfäden. Auch soll derartigen Fäden nach Behandlung mit dem seit langer Zeit für Eiweisstoffe bekannten Denaturierungsmittel Formaldehyd eine grössere Wasserbeständigkeit zukommen als den Gelatineseiden. Die Zukunft wird aber auch hier erst lehren müssen, welche Bedeutung dieses Verfahren in der Praxis zu gewinnen imstande ist, da bisher Kasein-Seiden im Handel nicht erschienen sind.

Hiergegen sind die im folgenden zu besprechenden Erzeugnisse der beiden anderen Gruppen, welche die Zellstoffseiden umfassen, bereits zu grösster praktischer Bedeutung gelangt.

2. Seide aus Nitrozellstoff.

a) Chardonnet.

Die grundlegenden Verfahren zur Herstellung von Nitrozellstoff sind, wie schon oben erwähnt wurde, durch den Grafen Chardonnet aufgefunden worden, und ein Hinweis auf seine deutschen und französischen Patentschriften wird genügen, um ein Bild von dem Umfang der Chardonnet'schen Arbeitsleistung zu geben.

D. R.-P.: 38368 Kl. 29; 46125 Kl. 12; 56331 Kl. 29; 56655 Kl. 78; 64031 Kl. 78; 81599 Kl. 29.

Franz. P.: 165349 vom 17. 11. 1884, Zusätze dazu vom 23. 12. 84 und 7. 5. 85; 172207 vom 13. 11. 85; 199494 vom 10. 7. 89, Zusatz dazu vom 12. 9. 89; 201740 vom 5. 11. 89; Zusatz vom 9. 1. 90 zum Patent 199494; 203202 vom 16. 1. 90; Zusatz vom 25. 1. 90 zum Patent 199494; Zusatz vom 13. 2. 90 zum Patent 203202; Zusatz vom 3. 4. 90 zum Patent 201740; 207624 vom 13. 8. 90; 208405 vom 23. 9. 90 mit Zusatz vom 25. 10. 90; 216156 vom 15. 9. 91 mit Zusatz vom 18. 12. 91; Zusatz vom 24. 3. 91 zum Patent 201704; 216564 vom 6. 10. 91; 221488 vom 9. 5. 92; 225567 vom 10. 11. 92; 231230 vom 30. 6. 93 mit Zusätzen vom 30. 7. 93 und 30. 9. 93; Zusatz vom 2. 10. 93 zum Patent 221488; Zusätze vom 22. 12. 93, vom 19. 6. 95, vom 3. 3. 97 und vom 6. 5. 97. zum Patent 231230*.

Zellstoff wird durch Nitrierung in Pyroxylin (Schiessbaumwolle) übergeführt. Man wäscht die Schiessbaumwolle aus, lässt sie abtropfen, trocknet sie zunächst durch Verdunstung, dann durch Wärmezufuhr und behandelt sie mit einem Gemisch von 40 pCt Alkohol und 60 pCt Aether unter Zusatz von gewissen Metallchlorüren, Chinin, Anilin, Nikotin, Bruzin, Morphin, Salizin u. s. w., bis nach tagelangem Stehen eine Gallerte, eine Art Kollodium, entsteht, die man heiss durch feine Röhrchen in eine kalte Erstarrungsflüssigkeit, z. B. Wasser, auspresst. Später trocknete Chardonnet das Pyroxylin nicht mehr vollkommen, sondern nur auf 25 bis 30 pCt Wassergehalt und erhielt ein Hydrat, welches in Alkoholäther bedeutend leichter löslich war. Das so erzielte Kollodium wird durch Baumwollfilter gepresst und erstarrt, wenn es etwa 20 pCt Pyroxylin enthält, beim Verlassen der Spinndüsen schon an der Luft, so dass man beim Ausspritzen solcher Nitrolösungen in die Luft schon Kunstfäden erhält und die Anwendung von Wasser entbehren kann, was gewisse Vorteile hat. Das Filtrieren so stark konzentrierter Lösungen und das Auspressen aus den bis zu 0,08 mm feinen Oeffnungen macht erhebliche Schwierigkeiten. Es muss mit etwa 60 Atm. Druck gearbeitet werden, und dem Druck entsprechend muss die Apparatur stark genug ausgeführt sein. Dr. Lehner-Zürich, welcher sich später um die Entwickelung der Nitroseidenindustrie grosse Verdienste erworben hat, machte das Kollodium durch Zusatz von wenig Säure dünn-

* D. R.-P. 170051 Kl. 29b vom 3. 8. 1904.

* Vgl. auch Silbermann, Die Seide, 1897, und Dr. Karl Süvern, Die künstliche Seide, 1907, II. Auflage.

Digitized by Google

flüssiger, wodurch die Apparatur wesentlich vereinfacht wurde*.

Um der Nitroseide die explosiven Eigenschaften zu nehmen, muss dieselbe denitriert werden. Die Auffindung geeigneter Denitrierungsmittel erforderte langwieriges Studium. Mit bestem Erfolg benützt man Ammoniumsulfhydrat, jedoch bildet die Ausübung des Denitrierungsverfahrens eine Hauptschwierigkeit bei der Nitroseiden-Erzeugung. Die durch Denitrieren gelb gewordene Seide wird mit Chlorkalk gebleicht. Den Glanz der Kunstseide erhöht man durch Spannung der feuchten Strähne während des Trocknens. Die zahlreichen Patentschriften Chardonnets erwähnen auch ein Verfahren zur Vorbehandlung von Zellstoff durch Behandlung mit auf 150 bis 170° C erwärmter Luft zur Zerstörung der inkrustierenden Substanzen, auf welches hier hingewiesen sein mag.

b) De Vivier.

In Abänderung des fundamentalen Chardonnet-Patentes Nr. 38368 löst De Vivier** Pyroxylin (Nitrozellulose) in Eisessig statt in Aether-Alkohol auf und fügt dieser Lösung weitere Lösungen von Fischleim in Eisessig oder von Guttapercha in Schwefelkohlenstoff oder Rizinusöl allein oder gleichzeitig zu. Zur Einschränkung der Verbrennlichkeit führt De Vivier den Faden durch ein Bad von 10 proz. Ammoniak und darauf durch ein Bad von Aluminiumsulfat, wodurch sich in den Poren des Fadens Tonerdehydrat niederschlägt. Die nach diesem interessanten Abänderungsverfahren hergestellte Kunstseide »Soie de France« ist inzwischen wieder aus dem Handel verschwunden.

c) Lehner.

Von grosser praktischer Bedeutung sind hiergegen die Lehner'schen Erfindungen*** geworden, welche neben den Chardonnet'schen heute in der Nitroseiden-Fabrikation die wichtigste Rolle spielen. Lehner benutzt u. a. eine Lösung von Zellstoff in Kupferoxydammoniak (10 Teile Kupfervitriol in 100 Teilen Ammoniak von 0,975 spez. Gew.), in welche er Zellstoff eine Viertelstunde eintaucht (1 kg Zellstoff auf 12 l Lösung), um die spätere Nitrierung zu erleichtern. Die aufgequollenen Zellstofffasern werden nach gründlichem Waschen, Pressen und Trocknen in feinflockiger Form in 75° C warme Nitriersäure (4 Teile Schwefelsäure von 1,84 spez. Gew. und 3 Teile Salpetersäure von 1,4 spez. Gew.) eingetragen und so nitriert. Der gründlich gewaschene Nitrozellstoff wird in 9 kg Holzgeist auf 1 kg Nitrozellstoff gelöst, die Lösung wird geklärt (8 bis 14 Tage) und dann mit einer Mischung von Leinöl und ätherischer Kopal- oder Sandaracklösung und einer die Verbrennung mässigenden Lösung von essigsaurem Natron in wasserhaltigem Weingeist gemischt. Andere Patente beschreiben die Verwendung schwefelsäurefeuchten Nitrozellstoffs in Verbindung mit Lösungen von vulkanisiertem Oel u. s. w. Durch Lehners Patente wurde die Herstellungszeit für Nitro-Kunstseide auf die Hälfte derjenigen gebracht, welche nach Chardonnet nötig war, und Lehners Erzeugnis weist hervorragende Eigenschaften auf. Beide Erfinder hatten sich dann 1890 zu den »Vereinigten Kunstseidenfabriken«, Akt.-Ges., mit dem Sitz in Frankfurt a. M. vereinigt, und diese mit grossem Erfolge arbeitende Gesellschaft besitzt heute die Chardonnet-Seide-Fabrik Spreitenbach (Schweiz), die Lehner-Kunstseide-Fabrik Glattbrugg (Schweiz) und zwei Neuanlagen in Bobingen bei Augsburg und Kelsterbach a. M. In Oesterreich arbeitet darnach die Kunst-Seidefabrik „Silkin" in Pilnikau.

d) Bronnert und Schlumberger.

Durch Dr. Bronnert und Schlumberger in Mülhausen ist bekannt geworden*, dass einige Salze Nitrozellstoff in Alkohol löslich machen. Als solche Salze werden Chloride (Chlorammonium, Chlorkalzium, Chlormagnesium), Laktate (Natriumlaktat) und Azetate (Kalium- und Ammoniumazetat) genannt. Die Erfinder zeigten auch, dass Aethylalkohol

* Dr. Lehner-Zürich, Die Kunstseide, Chem. Ztg. 17, 1906.

** D. R.-P. 52977 Kl. 29.

*** D. R.-P. 55949, 58508, 82555 Kl. 29.

* D. R.-P. 93009 Kl. 22 vom 19. 11. 1895.

Digitized by Google

von 96° Tralles, welcher mit 5 pCt an alkohollöslichen organischen oder unorganischen Säuren (Oxalsäure, Zitronensäure, Milchsäure) versetzt ist, ein vorzügliches Lösungsmittel für Pyroxylin bildet. Das von einer alkoholischen Nitrozellulose-Chlorkalziumlösung ausgehende Fabrikationsverfahren, welches in Mülhausen ausgeführt wurde, hat sich im grossen bisher nicht bewährt.

An die besprochenen Nitroseiden-Verfahren schliessen sich zahlreiche weitere Erfindungen* an, auf deren Einzelheiten in dem vortrefflichen Handbuch über »Künstliche Seide« von Dr. Karl Süvern, Berlin eingegangen ist, worauf an dieser Stelle besonders hingewiesen sein mag. Vielfach sind auf solche Neuerfindungen auch bereits Versuche im grossen hin angestellt worden, jedoch sind marktfähige Produkte bisher noch nicht im Handel erschienen.

3. Seide aus nicht nitrierten pflanzlichen Stoffen.

Zur Vermeidung der bei der Verarbeitung von Nitrozellstoff erforderlichen kostspieligen Reagentien (Salpetersäure, Alkohol, Aether) und um die schwierige Nachbehandlung (Denitrierung) zu umgehen, wurden Verfahren aufgesucht und gefunden, welche gegenüber den »Kollodiumseiden« als »Zelluloseseiden« zu bezeichnen sind. Zu dieser Gruppe gehören:

A. Der Glanzstoff (Kupferoxydammoniakseide)
B. Die Viskoseseide
C. Die Azetatseide.

A. Glanzstoff.

Pauli-Seide, Glanzstoff, wird nach dem ältesten Verfahren von Pauli** hergestellt, indem man durch 16proz. Alkalilösung entfetteten Zellstoff (oder auch Oxy- oder Hydrozellstoff) in Kupferoxydammoniak (45 g Zellstoff in 1 *l* geeigneter Kupferoxydammoniakflüssigkeit) bei niederer Temperatur löst und die filtrierte Lösung in Essigsäure austreten lässt.

Fremery & Urban wenden gleichfalls Kupferoxydammoniak oder Chlorzink als Lösungsmittel für Zellstoff an, erhöhen aber die Löslichkeit der Zellulose*, indem sie dieselbe vor der Einwirkung des Lösungsmittels einer energischen Vorbehandlung mit oxydierenden oder reduzierenden Bleichmitteln unterwerfen.

Bronnert machte die wichtige Entdeckung**, dass technisch verwertbare Zellstofflösungen bequem erhalten werden, wenn der Zellstoff in Form von Kupferhydroxydzellulose in Ammoniak gelöst wird.

Dr. Pauli, Dr. Fremery & Urban und Dr. Bronnert vereinigten ihre Erfahrungen, welche noch durch zahlreiche weitere Patente unter Schutz gestellt wurden, und nach dem System dieser Erfinder betreiben die Vereinigten Glanzstofffabriken, Akt.-Ges., Elberfeld ihre in Oberbruch bei Aachen und in Niedermorschweiler bei Mülhausen i. Elsass gelegenen deutschen Kunstseidenfabriken mit grossem Erfolge. In Oesterreich arbeitet die Glanzstofffabrik A.-G. in St. Pölten nach diesem Verfahren.

In dieses Gebiet der Glanzstofferzeugung fallen überaus zahlreiche weitere Erfindungen, welche Kupferoxydammoniak als Lösungsmittel zum Ausgangspunkt genommen haben (Verfahren von Linkmeyer, Dr. Thiele, Langhans, Bemberg, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Mahler, Kracht, Foltzer u. s. w.). Diese Verfahren sind jedoch bisher noch nicht in dauerndem Grossbetriebe bekannt geworden, ebenso sind aus Lösungen von Zellulose in Chlorzink hergestellte Kunstseiden noch nicht im Handel auffindbar.

B. Viskoseseide.

Cross, Bevan und Beadle machten 1893 die wichtige Entdeckung***, wie man Zellstoff

* Duquesnoy, Paris D. R.-P. 135316 Kl. 29b vom 15. 5. 1900. Plaisetty, Paris Brit. P. 9087 1900. Valette, Lyon Brit. P. 20637 1904. Stoerk, Brüssel D. R.-P. 169931 Kl. 29b vom 29. 11. 1902. Lumière, Lyon D. R.-P. 171752 Kl. 29b vom 30. 4. 1905, D. R.-P. 168173 Kl. 29b vom 30. 4. 1905. Breuer, Crefeld D. R.-P. 55293 Kl. 29 vom 26. 1. 1890. Knöfler, Charlottenburg D. R.-P. 88556 Kl. 26 vom 29. 3. 1894 u. s. w.

** D. R.-P. 98642 Kl. 29 vom 1. 12. 1897.

* D. R.-P. 111313 Kl. 29 vom 17. 3. 1899.

** D. R.-P. 109996 Kl. 29 vom 2. 5. 1899.

*** D. R.-P. 70999 Kl. 8 vom 13. 1. 1893.

Digitized by Google

mit den denkbar billigsten Chemikalien wie Aetznatron und Schwefelkohlenstoff in ein wasserlösliches Xanthogenat (Viskoselösung) verwandeln kann. Holzzellstoff wird in Bogenform mit 15proz. Natronlauge getränkt, dann bis auf das 3 bis 4fache Gewicht des ursprünglich angewandten Zellstoffes durch Pressung von überschüssiger Natronlauge befreit, wodurch Alkalizellstoff von etwa 40 bis 50 pCt Alkaligehalt erhalten wird. Dieser Alkalizellstoff geht bei Behandlung mit 30 bis 40 Proz. Schwefelkohlenstoff in 3 bis 4 Stunden in Zellstoffxanthogenat über, welches wasserlöslich ist. Man kann mit weniger Alkali und Schwefelverbindungen auskommen, wenn man den Zellstoff vor der Behandlung mit Aetznatron nach dem von Cross angegebenen Verfahren* bei 100 bis 140° C mit verdünnten Säuren behandelt.

Stearn's Viskoseseide** wird aus der wässerigen oder alkalischen Lösung von Zellulosexanthogenat hergestellt, indem man die Viskoselösung aus feinen Düsen in ein Fällbad aus Ammoniumsalzen spritzt. Durch die Ammoniumsalze wird ein alkalifreies Thioprodukt erhalten, das 10 bis 17 Teile Schwefel auf 100 Teile Zellstoff enthält und welches nach dem Auswaschen, Fixieren mit Schwefelsäure, darauffolgendem Bleichen und nach nochmaliger Wäsche eine vorzügliche Kunstseide ergibt. Viskoseseide wird im grossen dargestellt von den Fürst Guido Donnersmarck'schen Kunstseiden- und Azetatwerken in Sydowsaue bei Stettin.

C. Azetatseide.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Eisessig auf schwefelsäurehaltige Hydrozellulose oder auf Zellulose direkt erhält man Azetylzellulosen, welche unlöslich in Wasser, aber löslich in Chloroform, Eisessig, Azetylentetrachloxyd und anderen Lösungsmitteln sind. Aus den Lösungen scheidet sich die Azetylzellulose in Fadenform wieder aus, wenn man die Lösungen aus feinen Oeffnungen in Stoffe eintreten lässt, welche, wie z. B. Alkohol, Benzin, Ligroin, sich mit dem Lösungsmittel der Azetylzellulosen mischen, ohne diese selbst aufzulösen*. Man erhält so wasserfeste, stark glänzende und keiner Denitrierung bedürfende Kunstseiden, welche aber noch schwierig herzustellen sind, so dass diese sogenannten Azetatseiden** trotz ihrer wertvollen Eigenschaft, gegen Wasser unempfindlich zu sein, bisher noch nicht in grösserem Massstabe hergestellt werden.

Die Kunstseiden sind durch ihren hohen Glanz ausgezeichnet, welcher den der echten Seide noch übertrifft. Auch im gefärbten Zustande behalten sie denselben bei, und die meisten Sorten zeigen auch den der echten Seide eigentümlichen krachenden Griff. Das spezifische Gewicht liegt zwischen 1,45 und 1,55, während das der Naturseide zu 1,40 bis 1,45 angenommen wird. Nach Berichten der Seidentrocknungsanstalt in Elberfeld-Barmen nimmt Kunstseide aus der Luft soviel Feuchtigkeit auf wie Rohseide, und der Feuchtigkeitsgehalt schwankt nach vielen in Barmen vorgenommenen Versuchen zwischen 13,99 pCt und 9,39 pCt. Bei amtlichen Feststellungen beträgt der Feuchtigkeitsgehalt, der dem gefundenen absoluten Trockengewicht zugezählt wird, 11 pCt. Die Bruchfestigkeit der Chardonnet-Seide wird von diesem Erfinder zu 25 bis 35 kg pro qmm angegeben, sie ist also 15 bis 20 pCt geringer als abgekochte Naturseide, während Naturseide und Kunstseide die gleiche Elastizität haben. In benetztem Zustande geht der Reisswiderstand der Kollodium- und Zelluloseseiden bis auf ein Achtel des Reisswiderstandes im trockenen Zustande zurück; nach dem Trocknen erreichen diese Kunstseiden aber wieder ihre frühere Festigkeit. Diesen Festigkeitsangaben stehen die anderer unparteiischer Kenner gegenüber, wonach die Kunstseide nur 35 bis 40 % der Bruchfestigkeit und 40—45 % der Bruchdehnung der Naturseide haben solle, weshalb sie zu Kleiderstoffen und für Kettengarne keine Verwendung finden könne. Die

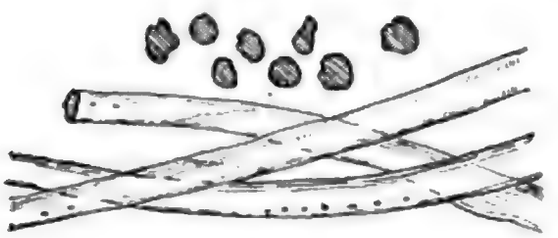
* D. R.-P. 92590 Kl. 12 vom 21. 11. 1896.
** D. R.-P. 108511 Kl. 29 vom 18. 10. 1898.

* Dr. Lederer, Franz. Pat. Nr. 330714.
** Vgl. O. V. Witt, Sitzungsberichte des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses 1904. H. Ost Zeitschr. f. angew. Chemie 1906 Nr. 22.

Digitized by Google

Brennbarkeit der Kunstseiden ist bei gleicher Feinheit der Fäden nicht grösser als diejenige von Baumwolle, und da auch Kollodiumseiden nur denitriert in den Handel kommen, so ist Kunstseide des Handels selbstverständlich nicht explosiv.

Zellstoffseiden lassen sich aus den genannten Verfahren unter Benutzung von Zellstoffen verschiedenster Herkunft (Holzzellstoff, Baumwolle, Leinen u. s. w.) gewinnen. Da aber die Qualität der gewonnenen Produkte und die Ausbeute von der Reinheit des Ausgangsproduktes abhängig ist, so wird in der Praxis bei der Herstellung aller Kollodiumseiden und Glanzstoffprodukte bisher nur Baumwollzellstoff verarbeitet, und nur in der Viskoseseidenfabrikation wird mit Vorteil von Holzzellstoff ausgegangen.



Taf. 293. **Pauli-Zelluloseseide** (50fach).

Die Kunstseiden unterscheiden sich von den Naturseiden durch ihre grössere Dicke. Taf. 293 zeigt in 50facher Grösse Pauli-Zelluloseseide aus Sulfitstoff. Der Querschnitt zeigt, dass man es mit soliden zylindrischen oder flachgedrückten, bald glatten, bald längsriefigen, manchmal zart querrippigen Fäden zu tun hat. Stellenweise kommen einzeln und kettenähnlich hintereinander eingelagerte Luftbläschen im Innern vor, auch werden schief zur Achse stehende Quetschstellen und seitliche Ausbauchungen beobachtet. Die Rissenden erscheinen meist kurz abgebrochen. Kunstseiden quellen im Gegensatz zu Naturseiden im Wasser auf ein Viertel bis ein Drittel der ursprünglichen Dicke. Im Mikroskop sind Kunstseiden doppelbrechend (ausgenommen die Gelatineseiden), im polarisierten Lichte zeigen sie ein herrliches Farbenspiel.

Auch der chemische Nachweis der Kunstseiden ist möglich. Dr. Leidesdorf* sagt:

„Während man auf Naturseiden bei Untersuchungen mit Jodlösung (0,19 Jod + 1,5 Jodkali + 100 g Wasser) eine Gelbfärbung erhält, werden Nitrozellulose-Seiden blau bis schwarzblau gefärbt, während die anderen Kunstseiden rote oder violette Färbung zeigen. Diese Reaktion ist die deutlichste und einfachste. Man kann auch Produkte aus Nitrozellulose von den übrigen Zellulosen unterscheiden, wenn man Diphenylamin mit der zu prüfenden Kunstseide zusammenbringt, einige Tropfen Schwefelsäure darauf tropfen lässt und gelinde erwärmt. Während Nitrozellulose-Seiden momentan stark blau werden, geben die natürlichen Seiden und die anderen Kunstseiden eine braune Färbung und gehen allmählich erst in Lösung. Mit Kaliumoxydhydrat zusammengebracht, löst sich Naturseide vollständig unter Gelbfärbung der Lauge auf, Kunstseiden werden davon vorübergehend, selten andauernd gelb gefärbt, die Faser bleibt aber intakt, und auch die Festigkeit leidet darunter nicht. Der Nachweis mittelst Mikroskop erfordert einige Uebung und wird am besten an der Hand von vergleichenden Proben echter Bombyx-Fasern vorgenommen".

Solange die Holzzellstofffabrikanten in der Papierindustrie reichlichen und lohnenden Absatz finden — wie dies bisher der Fall ist und wohl deshalb angesichts des stets zunehmenden Papierverbrauchs noch jahrelang bleiben wird, weil der ungemessenen Vergrösserung der Zellstoffindustrie durch Holzbedarfs- und Abwasserfragen Riegel vorgeschoben werden —, wird wahrscheinlich bei den Rohstofferzeugern wenig Neigung vorhanden sein, auch der chemischen Beschaffenheit der hergestellten Holzzellstoffe grössere Beachtung zu schenken. Andererseits wird man die Vorteile nicht unterschätzen dürfen, welche diejenigen Fabriken haben müssen, welche rechtzeitig an die Veredelung ihrer Zellstoffprodukte herantreten und den Kampf mit der Baumwollzellstofffaser aufnehmen.

* Allgemeine Chemiker-Zeitung Nro. 34, Jg. 1907 S. 543.

Digitized by Google

Von solchen erfolgreichen Pionieren wird nicht nur der zwei- bis dreifache Verkaufspreis für chemisch gereinigten Zellstoff erzielt werden können, da der Preis der Baumwolle bis 1 M pro kg und darüber beträgt, vielmehr wird sich denselben auch ein beträchtliches Absatzfeld eröffnen, da nicht nur das Gebiet der Kunstseidenfabrikation, sondern auch alle diejenigen Fabrikationen als Verbraucher auftreten werden, welche chemisch gelösten Zellstoff benötigen. Die Fabrikation von Pulver, Zelluloidstoffen, Viskoseprodukten, Kunstleder, Appreturmitteln, Lacken und vielen anderen Produkten würde hierbei in Betracht kommen. Für die Höhe des täglichen Verbrauchs an Baumwollersatz-Zellstoff bietet die Kunstseidenverarbeitung immerhin einen Massstab. Wenn es gelingt, den Baumwollzellstoff als Rohstoff hier zu verdrängen, so kommen schon allein bei der heutigen Kunstseidenproduktion Deutschlands täglich 10000 kg Zellstoff in Frage, da zuzüglich der Fabrikationsverluste zur Herstellung der schon jetzt in Deutschland jährlich etwa produzierten 2 Millionen kg Kunstseide rund 3 Millionen kg Zellstoffverbrauch für das Jahr zu rechnen sind.

Nachtrag zu Seite 604.

Kraftpapierstoff. Nach mir vom Auslande zugegangener Mitteilung wird jetzt Kraftpapierstoff unter Benutzung des Aetznatron- und Sulfatverfahrens etwa wie folgt hergestellt:

Sodaverfahren. Fichten- und Tannen-Holz wird entrindet und wie für Natronzellstoff in Brocken von 15—20 mm Länge zerhackt. Auf 1 rm Holz (roh gedacht) rechnet man 750 l 11—13° Bé Aetznatronlauge. Es wird mit direktem Dampf der Druck im Kocher auf 7 Atm. Ü (169,5° C) gebracht, was einige Stunden erfordert, und dieser Druck wird $1^1/_2$ Stunden gehalten. Der Stoff wird in Shank'schen Kästen (s. S. 186) entlaugt, dann zerschlagen, entästet, gewaschen und ausgepresst oder direkt in Kraftpapier umgewandelt.

Sulfatverfahren. Fichten- und Tannen-Holz wird entrindet und zerhackt. Auf 1 rm Holz rechnet man 1000 Liter 13° Bé Sulfatlauge. Der Dampf (7 Atm. Ü) des einen fertigen Kochers wird in einen 2ten Kocher übergeblasen und dieser dann in 4—5 Stunden durch Nachheizen mit direktem Dampf auf 7 Atm. Ü (= 169,5° C) gebracht, welcher Druck weiter 1 Stunde gehalten werden muss. Im übrigen wird wie oben weiter verfahren.

Auf 100 kg Kraftstoff hat man etwa zu rechnen

	Sodaverfahren:	Sulfatverfahren:
Holz (roh)	0,65 rm	0,63 rm
Solvay-Soda bezw. Rohsulfat	13 kg	21 kg
Aetzkalk	40 kg	35 kg
Steinkohle	250 „	225 „

Für rationelles Arbeiten sind also, wie man sieht, starke Laugen, d. h. viel Chemikalien, sowie auch vollständige Wiedergewinnungseinrichtungen für die Natronsalze (Sodaasche oder Schmelze) mit dem hohen Kohlenverbrauch nötig, so dass ähnlich umfängliche Einrichtungen und zahlreiches Personal wie für die Zellstoffgewinnung vorhanden sein müssen.

Bei teurem Holz, Chemikalien und Brennmaterial, sowie hohen Löhnen, wie bei uns in Deutschland, stellt sich der Kraftstoff entsprechend hoch im Preise, während die skandinavischen und kanadischen Fabriken z. Z. noch mit günstigeren Verhältnissen rechnen können.

Digitized by Google

Zellstoffe ausländischer Pflanzen.

In vorliegendem Bande ist neben Zellstoffen aus Stroh und Holz auch über Verarbeitung anderer inländischer Pflanzen, Maislischen, Schilfrohr, Pfeilrohr etc., sowie ausländischer Pflanzen, Zuckerrohr, Papiermaulbeerbaum, Esparto oder Alfa etc. schon die Rede gewesen.

Amerika, Indien, China und die tropischen Länder verfügen über eine grosse Menge geeigneter Faserpflanzen, die teilweise schon seit alters zur Papierstofferzeugung dienten, teilweise neuerdings dafür vorgeschlagen worden sind.

Viele dieser Faserstoffe haben schon, bevor sie zur Herstellung von Papierstoff dienen, als Rohstoff für Gewebe- und Seilerwaren Anwendung gefunden, so die Jute, Manilahanf, Sisalhanf, Chinagras oder Rhea (Boehmeria nivea) und andere. Diese Stoffe finden in dem nachfolgenden Kapitel „Hadern oder Lumpen" noch nähere Besprechung.

In der heutigen nervösen Zeit, wo man um das Nichtausreichen unserer nordischen Rohstoffe, des Holzes und Strohes, sich so grosse Sorge macht, während doch die Verwendung derselben in unserer Industrie deren Preise zwar verdoppelt, aber auch die Pflege der Wälder und der Getreidefelder wesentlich verbessert und deren Ertrag fortwährend vergrössert hat, werden immer neue ausländische Pflanzen für Zellstoffgewinnung vorgeschlagen.

Der eine oder andere Vorschlag wissenschaftlicher Pioniere und spekulativer Männer hat vielleicht für die Zellstoffindustrie in den tropischen Ländern, sowie auch in unseren deutschen Kolonien in Zukunft eine hohe Bedeutung, denn es wäre nicht ausgeschlossen, dass ein immens wachsender Zellstoffbedarf teilweise von Zellstofffabriken der tropischen Länder gedeckt würde, so dass den Holz- und Strohpreis-Steigerungen bei uns eine erträgliche Grenze gesteckt würde.

Bambus-Papierstoff.

Der um die Sulfitzellstofffabrikation so verdiente C. D. Ekman hat 1904* auf die Verarbeitung des Bambusrohres hingewiesen und die Vorteile des Bambusstoffes hervorgehoben.

Von der Zeugungskraft des Bodens und Klimas der Bambuspflanzen gibt jüngst William Raitt-Bangalore (Südindien) in „The World's Paper Trade Review", London, an, dass auf einem Hektar gut bestandenem Bambussumpf (Dschungl) in Südindien während 3 Jahren 12000 ein- bis dreijährige Bambusstämme wachsen, die sich in weiteren 3 Jahren wieder ersetzen und für 119,4 t Zellstoff, oder auf 1 Jahr umgerechnet für 89,8 t Zellstoff den Rohstoff liefern.

Die enorme Höhe dieser Leistungsfähigkeit von Boden und Klima kommt uns erst zum Bewusstsein, wenn wir die in diesem Werke II. A., Rohstoffe, S. 21, angegebene Leistungsfähigkeit unserer Nadelhochwälder vergleichen. Deutscher Fichten- und Tannenhochwald erzeugt auf 1 ha jährlich durchschnittlich 7,2 fm Derbholz, davon sind 3,6 fm für die Zellstoffabrikation brauchbar, 1 fm ergibt (hoch gerechnet) 210 kg Zellstoff, folglich erzeugt 1 ha Hochwaldboden pro Jahr Rohstoff für 0,756 t Zellstoff. Darnach würde 1 ha Dschungl über 52mal soviel Papierstoff zu erzeugen imstande sein.

An anderer Stelle der angezogenen Arbeit Raitts wird freilich für eine Bambusstofffabrik von 10160 t jährlicher Produktion 1800 ha Bambussumpf (wohl ungepflegt) verlangt. In diesem Falle rechnet er auf 1 ha und Jahr nur 5,64 t Zellstoffausbeute; das wäre immerhin noch eine fast 7,5fache Leistung des tropischen Bodens gegen unseren Hochwaldboden, die bei entsprechender Pflege des ersteren also um das Mehrfache gesteigert werden könnte.

Zur rationellen Herstellung der Zellulose aus knotenfreiem, in $2^1/_2$ cm Länge geschnittenem Bambusrohr glaubte man bis vor kurzem, nur Aetznatronlösung benutzen zu können und erreichte eine genügende Weisse des Natron-Bambusstoffes erst mit etwa 17,14% Chlorkalk. Man erzielte 37 bis 44% Ausbeute vom Trockengewicht des

* Wochenblatt f. Papierf., Jg. 1904, S. 462.

Digitized by Google

knotenfreien Rohrs. Neuerdings ist das Kochen des Rohrs auch mit Sulfitlösung geglückt; zum Bleichen brauchte man für den Sulfitstoff nur 7,14% und hatte eine Ausbeute von 51% des Rohrgewichtes.

Um nicht übergrosse Hoffnungen gerade bezüglich des mit Hilfe des chemischen Aufschlusses gewonnenen Bambusstoffes zu erwecken, möchte ich betreffs der anatomischen Beschaffenheit der Bambusstoff-Zellen* erwähnen, dass die kurzen Bastzellen etwa 0,4 mm Länge, die langen 1 mm Länge bei 0,01—0,019 mm maximalem Durchmesser haben. Der Bambusstoff, durch Kochen in Aetznatronlauge oder Sulfitlösung erzeugt, besteht in der Hauptsache aus diesen Bastzellen; dünnwandige Grundgewebezellen treten nur sehr spärlich und demoliert, dickwandige Grundgewebezellen auch selten, aber besser erhalten auf.

Der Bambusstoff, in moderner Art hergestellt, dürfte daher unserem Strohstoff, nicht aber unserem Nadelholzzellstoff vergleichbar sein.

Wenn das Bambusrohr gegenwärtig zu den wichtigsten Papierrohstoffen Chinas gehört, so ist zu berücksichtigen, dass die Chinesen wohl meist junge, frische Pflanzenschäfte einfach einer Mazeration, d. h. einer längeren Einweichung in Wasser unterziehen, bei welcher milden Behandlung die Bastsstränge und längeren Gewebeelemente nicht vollständig isoliert zu sein brauchen und ein festeres Papier ergeben können.

* Nach Wiesners „Rohstoffe des Pflanzenreiches".

Zuckerrohr-Zellstoff.

In Ländern, wo Zuckerrohr (Saccharum officinarum) gebaut und Zucker aus dem saftigen Marke der 3—4 m langen und 2—5 cm dicken Rohrstengel gewonnen wird, können die Blätter und ausgepressten, von Mark möglichst befreiten Stengelreste (Bagasse) getrocknet auf Natronzellstoff verarbeitet werden.

Da, wo man die Rohrblätter und Bagasse getrocknet billig kaufen kann, wird es als möglich und u. U. vorteilhaft bezeichnet, nach dem Aetznatronverfahren unter Aufwendung von etwas mehr Aetznatron und Chlorkalk einen schönen, weissen Zellstoff daraus zu gewinnen, welcher in der Qualität zwischen Esparto und Strohstoff stehen soll.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass man auch die Sulfat- und Sulfitverfahren mit Vorteil dazu benutzen kann, wie dies ja beim Bambusrohr schon geglückt ist.

Digitized by Google

Alphabetisches Sach- und Namenregister.

A

Seite

Abblasebottiche 398
Abdampf-Entwässerer 454
Abdampf-Verwertung 578
Abfälle-Verwertung
  R. Dietrich 180
  Ziegler 596
Ablassen, Gasdruck 453
Ablaugen
  Bestandteile 453
  Natron und Sulfat 91—94, 99—101
  Sulfit-Verdünnen und Kühlen 462
  Fischereischädigung 464
  Abstumpfung 465
  Verwertung 466
Absitzkästen 513
Abstossen der Ablaugen 460
Abstumpfen der Sulfitlaugen 465
Abtreiben der Gase 456
Abwässer der Zellstofffabrikation 584
Abwasserreinigung
  Biologisches Verfahren 586
Acetat, s. Azetat.
Adamson, W. 12
Altdamm b. Stettin, Papierstofffabrik 7, 271
Aluminiumbronze 419
Amerikanische Zellstoff-Industrie 48, 615
American Woodpaper Co. 5, 34
Analysen: Stroh und Holz 132, 627
  schwarze Soda- u. Sulfatschmelze 279
  SO_2-Gas 310
  Turmgas 320
  Sulfitlösungen 346
Anlage von Zellstofffabriken 518, 597
Anstrich, säurefester (Carré) 429
Antichlor 565
Araban 628
Arabo-Xylan 628

Seite

Aræometer, Tabelle Bé etc. 130
Armaturen für Sulfitkocher 420
Arnouli 11
Asbest 427
Aesteaufbereitung Ziegler 596
Aestetrommel 492
Astreinigung (Kleine-Kirchner) 485
Ast- und Splitterfänger (Wandel) 499
Aschaffenburg, Zellstofffabrik 7
Aetzkalk 78, 89
Aetznatron 81—94, 110—112
Aetznatron-Laugen 90—110, 262
Auer v. Welsbach, Dr. Alois Ritter 4
Aufbereitung der Zellstoffe 479—511
Auflösen des Chlorkalks 523
Aufwendung von Chemikalien 360
Ausbeute an Zellstoff 175—176, 358
Ausblasebottiche 398
Ausblasegefässe 194
Ausblasen mit Pressluft 195
Auskleidemörtel 427
Auslaugeapparate Shank 185
  „ „ Kirchner 188
  „ „ Dahl 188
Ausnützung des Füllraumes 579, 582
Azetatseide 638
Azetylzellulose 638

B

Bachet & Machard 12
Bagasse 642
Bakterien-Gärverfahren 477
Bambusstoff 641
Bandsäge, doppelte 174
Barne & Blondel, Nantes 11
Bau erster Zellstofffabriken
  Natron 1853/54 34
  Sulfit Tilghman 1867 39

Digitized by Google

	Seite
Ekman 1874	40
Mitscherlich 1875	42
Beheizung der Zellstoffkocher	348, 366, 374, 376, 388, 391, 396
Behrend, Kommerzienrat M.	6, 35, 494
Bergvik Cellulosefabrik	16, 17, 40, 44
Bersten eines Kochers	362
Biologische Abwasserreinigung	586
Bisulfit, s. Sulfit.	
Blei, Bleiblech	412
„ -Glätte	427
„ -Löten	416
„ -Rohre	412
Bleich-Anlagen, Chlorkalk-	526, 528, 561
Elektrische	537, 550, 554
Bleichen des Strohstoffes	4
der Zellstoffe	521—572
in Bottichen	561
Bleichen mit Wasserstoffsuperoxyd	572
Bleichen. Praxis des — s	566
Bleichholländer Nacke	555
„ Füllner	557
„ Bellmer	558
„ Hromadnik	559
Bleichkosten-Kalkulation	614
Bleichlösungen, Chlorkalk-	525
„ „ Elektrische	534
Bleichmittel	129
Bleichprozess	562
Bleichvergleiche	569/70
Bleichverluste	583
Bleichzeit	568
Bottichapparate für Sulfitlösungen	291
Dr. Kellner	326
Dougall	328
Partington	328
Porak	329
Burgess	336
Dr. A. Frank	333
Sachsenburger	335
Stebbins	340
Lucke	345
Bottichbleicherei. Amerik. kontinuierl.	561
Brockenstoff-Gewinnung	484
Bronnert	633
Bronnert & Schlumberger	636
Bronze	419
Brüngger - Drehkocher mit Schutzkruste	407
Burgess, Hugh —, Patente 1853/54	5, 34
Busche. Georg v. d. —, Hamburg	18

C

	Seite
Calcinier-, s. Kalzinier-	
Carré-Anstrich	429
Causticier-, s. Kaustizier-	
Cellulose, s. Zellulose.	
Chardonnet. Graf Hilaire de —	633, 635
Chemie des Sulfitverfahrens	
Schacht	133
Dr. Frank	134
Harpf	136
P. Klason	138
Dr. Seidel	140
Chemikalien und Lösungen	81—130
„ -Aufwendung und Verlust	360
„ -Verbrauch	108
Chemischer Holzstoff	36
Chemisches	133—140, 626—630
Chinesen als erste Zellstoffler	33
Chlorkalk. Allgemeines	522
„ -Auflösen	523, 524, 526
„ -Ausbeutebuch	531
„ -Lösungen	127, 523, 530, 556
„ -Laugenkosten	531
„ -Laugenstärke	533, 568
„ -Verbrauch	531
„ -Untersuchung	128, 530
Chlor-Soda-Verfahren (Dorenfeldt)	571
Clausen, Peter	12
Claviez	631
Conemill b. Lydney	6
Coupier & Mellier	11
Cyclon, s. Zyklon	

D

	Seite
Dahl. Ingenieur F.	4, 10, 37
Dampf, satter und überhitzter	444
„ -Wärme und Temperatur	450
Danziger Holzfaserstofffabrik	7
Dauerhaftigkeit der Zellulose	624
Dauerhaftmachen der Zellulose	625

Digitized by Google

	Seite
Davidsohn, G., Danzig	7
Deininger	4
Despaissis	633
Desintegrator (Schleudermühle)	164
Dextrose	617
Diagramme: Stoffkochen	352
Turmarbeit	318
Dichroismus der Zellulose	624
Dietrich, R. 148, 181, 493,	497
Dietz, Dr., Strohstoff-Sulfitverfahren	475
Dietz, Ph. 44,	490
Diffuseur, Dahl	189
Diffusions-Verfahren Ungerer	370
Diosmose der Zellwände	624
Dolomit	116
Doppelbrechung des Lichtes durch Zellulose	624
Doppelquirl (Separator, Stachelschwein von M. Behrend)	494
(Opener Dr. Kellner)	495
Double-Effet (Zweifach-)Verdampfer	210
Drehknotenfang „Reinicke“	507
Drehkocher Flodquist	406
„ Brüngger	407
Drehofen Dorenfeldt 258,	260
„ -Einbau 254—255	
„ -Vergleich	260
Drese!, Kommerzienrat M., Dalbke	6
35—37,	579
Druckentlastung der Kocher durch Ausmauerung	441
Drewsen, Kommerzienrat C., Lachendorf	25
Drewsen, Dr., NewYork 307, 345,	405
Dschungl (Bambussumpf)	641

E

Eaton, A. K., Natronsulfitstoff 1871	40
Ebert, W., Elektrolyt. Bleiche 569—	570, 616
Eisen oder Stahl 363—366, 408—	412
Ekman. Chem.-Ing. Carl Daniel — Bergvik (Schweden), beginnt Sulfitstofffabrikation Okt. 1874	15
Verfahren	17
Papiermuster und Stoff Stockholm 1875	18, 289
Ekman-Sulfitstoff 1875 in Deutschland	18
Ekman Paper and Pulp Co. Lt.	18
Elektrische Bleichlösung 129, 534, 569,	616
Elektrodenschaltung ein- und zweipolig	570
Elektrolyse 535,	570
Elektrolyseure Siemens & Halske 537,	539
„ Schuckert & Co.	543
„ Haas & Stahl	550
Elektrolytische Bleiche 534—	571, 616
Ellissen, Roeder & Co., Salpetersäureverfahren 1872	12
Enderlein. Eindicken, Kalzinieren, Schmelzen der Natronsalze 239,	256
Engelmeyer, Aufbereitung 491,	496
Entfaserung der Abwässer	587
Entharzung des Sulfitstoffes 496, 517,	520, 533, 615
Entleerung der Kocher 396,	482
Entwässern der Zellstoffe 480,	513—518
Entwässerungsmaschinen. Rundsiebmaschine,	513
Entwässerungslangsiebmaschine mit Trockenapparat 514,	516
Entwicklung der Zellstoffindustrie 30, 32, 48,	615
Espartostoff und -Fabriken 477,	604
Estler, Wien 1815, Strohstoff	3
Exhaustoren für Span- und Häckseltransport	148
Explosion grosser Kocher	362

F

Faserrückgewinnung	585
Feinkiesofen Malétra-Schaffner	305
Mac Dougall	305
Herreshoff	306
Fertigkochprüfung. Ammoniak; Titrieren	452
Festigkeit (Zerreissfestigkeit) der Z.	624
Filter. Füllner- —	589
Fischereiübereinkünfte	464
Fittica. Prof. Dr. F., Marburg	38
Flodquist, Drehkocher	406
„ Lösungs-Kammersystem	292
„ Verfahren 29,	47
Flüssige SO_2. A. Harpf	343
G. Türk	457

Digitized by Google

	Seite
Forssa bruk bei Katrineholm	17
Franke, D. O., Mölndal	28, 47
Frederking	242
Fremery & Urban	633, 637
Frischlaugen, Aetznatron- —	91
Frischlaugen-Untersuchung	108—110
Frysches Verfahren	16
Füllen der Kocher	436
Füllner-Filter, Patent	589
Füllner. H., Warmbrunn	
Bleichholländer	557
Entwässerungstrommel	501
Entwässerungsmaschinen	516
Schwemmrinnen	500
Füllraum	175
Füllraum-Ausnützung	359, 579, 582

G

Galakto-Araban	628
Gelbstrohpapier und Pappen 1765	2
Gelbstrohstoff-Faulverfahren (franz.)	75
Gelbstrohstoff-Fabrikation	49—80
Gerland. W., Turm für Sulfitlösung 1863	289
Geruchsbeseitigung	261, 265, 456
„ durch Uebertreiben	456
Garne, Papierstoff- —	630
Geschichte der Zellstofffabrikation	1—48
„ des Sulfitverfahrens	286, 289
Getreidestroh	142
Glanzstoff oder Pauliseide	637
Glaubersalz (s. auch Sulfat)	98
Graham-Verfahren	29
Gribert. R. C., Stettin (Ekman-Sulfitstoff 1875 in Deutschland)	18
Güntter-Staib, Adressbuch	9
Guillotine (Holzschneidemaschine)	161

H

Haas & Stahl. Elektrische Bleiche	547
Hackmaschinen	158—171
Häcksellade	50
„ maschinen	51
„ reinigen	142
„ schneiden	141
„ -Reinigungs-Anlagen	150—152
Halbstoff-Fabriken	604
Halbzellulose von Stroh	77, 79
Harding. W. W. — & Sons	13, 39
Harpf, Prof. Dr. A.	136
Harrison Blair-Ofen	15
Hartblei	412
Hartfiber	630
Hartmann, Dr. C. F. A.	2
Harzgehalt der Nadelholzzellstoffe	534
Haskell. J. R., Dämpfen des Holzes 1867	40
Heizung der Kocher (s. Beheizung)	
Helbig-Aussig	9
Hering, Hahn & Franke, Königstein i. Sa., Natronzellstofffabrik 1873	7
Herreshoff	305
Herzberg, Prof. W.	534
Hochdruckverdampfung für Laugen, W. Schacht	228
Hodgkin Wiedergewinnung	404
Holländer	67, 70
Holz, geeignetes	153
„ rm und fm	154
„ hobeln	160
„ hacken	159
„ -Putzerei	155
„ -Sortierung	156
„ -Zerkleinerung	156
Holzgummi	629
Holzhackmaschinen Lee 1869	0
Mc. Nicol	158
Kirchner	159
Amerikanische	158
Bautzener	160
Kink-Kraiss	162
Shortt	171
Holzkocher Lee 1869	6, 367
Ungerer 1872	370
Sinclair 1873	370
Ekman 1874	382
Schweden 1884	377
Amerika 1900	379
Mitscherlich 1880	383
Vogel 1881	364, 384
Flodquist 1882	406
Brüngger 1887	407

	Seite
Holzmühle	163
Holzputzerei der Oxford Paper Co.	611
Holzschneidemaschine, Guillotine	161
Holzstoff Dr. J. Chr. Schäffer 1765	1
Holzzellstofffabrikations-Anfänge 1854	5
Holzzellstoff-Geschichte: Patent Houghton 1857	5
mit Natronlauge	5—9, 33—37
„ Schwefelnatrium	9
„ Sulfat	10
Säureverfahren	11/12
andere Verfahren	12
Sulfitverfahren	12—32, 37—48
Holzzellstoff-Statistik	30, 615
Houghton, F. B., 1857	5
Hromadnik, Chlorkalkauflöser	526
Bleich-Holländer	558/59
Hydraulischer Kalk (Zement)	426
Hydrolyse	617, 628

I

Imitiert-Pergament	630
Isolator, Spänesammler	148
Ilford Paper Mills	17

K

Kalk, Kalkmilch, Kalklauge	78
Kalkmilch-Tabelle	79
Kalkgehalt der Sulfitlösungen	295
Kalkstein (Kalktuff, Dolomit)	116
Kalkrückstände f. d. Landwirtschaft	268
Kalkulation ord. Strohstoffes und Halbstrohstoffes	79/80
„ der Zellstoffe	598
„ von Bleichkosten	614
Kalzinieröfen, alte	195
Schneider	199
Dahl	204
Enderlein	256
mit Doppelherd	248
Kapillarität der Zellen	624
Kammersystem Flodquist	292
Kaustizierte sulfitierte Lauge nach W. Schacht	285, 474
Keferstein, R., Sinsleben	9, 20
Kellner. Dr. K.,	27, 324, 326, 631
Kiesfilter, Kirchners —	274
Kiesöfen (Kiesbrenner)	301
Kitt, säurefester (Lunge)	428
Klason, Prof. Dr. P.,	47, 137/38
Klein-Rückerswalde	7, 36
Koch Moldenhauer-Türme 1869	289
Kochdiagramme	352
Kochen der Zellstoffe. Diverse Verfahren	348—408
Kocher von Vogel	45
„ in Conemill	6
Kocher und Nebenapparate	362—408
Kocherauskleidungen	387, 391—396
Kocherauskleidungskosten	434
Kochermäntelmaterial	365, 408—433
Kocherpreis	385
Kochersysteme, bewährte	435, 579
Kocherwand-Durchbrechungen	439
Kochlaugenbereitung und Kochlösungsherstellung, Natronverfahren	262—285
Sulfitverfahren	286—347
Kochprozess, W. Schacht	133
A. Frank	134
A. Harpf	136
P. Klason	137
Königstein in Sachsen	7
Kohlenwasserstoff	12
Kohlenverbrauch für Salzgewinnen	261
Kohlrausch, O.	18
Kollergänge	58—67
Kollergangsführung und Bedienung	66
Kollersteine	65/66
Kondensatoren	231, 233
Konstitutionsformeln der Zellulose	626
Kontrollapparat Dietz-Meyer	520
Kontrolle, amtliche	440
Koop, Mathias, London	2
Kosten der Zellstoffe	175/76
„ „ Chlorkalklaugen	531
„ „ Kocherauskleidung	434
Kostenvoranschlag	597
Kraftpapierstoff	604, 640
Kraftstofffabriken	604
Kratzenstein, E., Hamburg	18
Kreissäge, einblätterige	172
„ vielblätterige	174
Kron, R.	631

Digitized by Google

	Seite
Krüger, F., Pappenklammern	578
Kugelkocher Wiborg	36
Kunstseide, Eigenschaften u. Struktur	638/39
Kunstseiden-Fabrikation	633/40
Kunstseiden-Produktion	633/40
Kunstseide-Untersuchung	639
Kupfer	419

L

Ladd & Keen	34
Lahouse-Strohstoff	4
Lauge aus schwarzer Soda	263
„ „ Schmelze	278
„ sulfitierte (W. Schacht)	282
Laugeneindickung	195
Laugengehalt, Dr. Weber-Kirchner	9
Lee, W. und James A.	6, 35
„ Maschinen	6
„ Anlagen	35
„ Hackmaschine	157
Leeren der Kocher	436
Lehner	635
Leinveber	631
Leistung des indirekten Kochens	390
Lespermont-Wascher	4, 191
Licellagarne	631
Liegende oder stehende Sulfitkocher	580
Lignin	627
Liljevalch, C. F., jr., Stockholm	18
Lioud, Patent-Sulfitzellstoff, 1877	41
Löhnberger Hütte (F. Wetz)	44
Lösungen und Chemikalien	81—130
Loewenhaupt-Wermbohl	35
Lombardsche Schlag- u. Sortiermaschine	170
Lowe, H.	6
Luftbedarf für SO_2-Herstellung	340
Lufttrocken gegen 100° C-Trocken	616
Lufttrocknen der Zellstoffe	573
Lufttrocken-Anlage (Bautzen)	576
Lunge-Kitt	428

M

Maisstrohpapier	4, 5
Mahlen der Zellstoffe	617
Malétra-Schaffner-Feinkiesofen	305
Magnesiastein	242
Manayunk b. Philadelphia	5
Mannlochdichtungen	439
Manometer	440
Matthiesen, Wasserröstprozess	12
Mazeration	642
Mehrkörperverdampfer Yaryan	210, 214
„ Robert	215
„ Neubecker	215
„ A. Anders	216
„ V. Lwowski	219
„ Schwager	220
„ W. Schacht	228
Mehrturmsysteme	324
Meissner, C. F. & Sohn	21
Mellier, M. A. C., Patente 1854	4
Mess- und Kontrollapparate	520
Methylpentosan	619
Meurers Misch- und Kühleinrichtung	402
Mikroskopische Zellstoffbilder	619—623
Miller, sen., Direktor, Biberist	45
Misch- und Kühleinrichtung Meurer	402
Mitscherlich, Prof. Dr. A.	18, 19, 21, 23, 25, 37, 41, 44, 46 und vielf. i. weit. Text.
Mitscherlich, O.	25, 41
„ Dr. R.	19, 42
Motay	6
Müller, Hugo, London	1
Müller, Dr. Max	631

N

Nachbrennkammern. Wiedergew. Soda	248
Nachweis der Kunstseide	639
Nacke, E., Chlorkalklösung	524, 555
Nassbleiche	522
Nassspinn-Verfahren Kellner-Türk	630
Natriumhydroxyd, s. Aetznatron.	
Natriumsulfat (s. auch Glaubersalz)	98
Natronholzzellstofffabrik	602, 608
Natriumkarbonat (Soda)	86
Natronlauge	5, 90, 110
Natronlaugeherstellung	264, 272, 280, 284
Natriumsuperoxyd	129
Natronzellstofffabriken	48
Natronzellstoffkocher	379, 380
Nebrich, Ph., Separator	497

Digitized by Google

	Seite
Newton, W. E., Patentanwalt, London	13
Nicol, John Mc.	36
Nitrozellstoffseide	635
Northfleet Pulp and Paper Mills	18
Nurmis Zellulosefabrik b. Wiborg, Finnland	18, 36

O

Oettel, Dr., Elektr. Bleiche	547
Ofenfutter, W. Schacht	247
Ofenbau	242, 252
Ofenmaterial	242
Oldesloe, Zellulosefabrik	7
Opener, Doppelquirl	495
Orioli, Fredet & Matusiére	12
Oxford Paper Co.	608—614

P

Packen der Zellstoffe	584
Pappenklammern F. Krüger	578
Papierstoffgarne	630
Papiertechnische Eigenschaften	616—618
Papierversuche Dr. J. Chr. Schäffers 1765	1
Paschke, Laugenbereitung	274
Patente. Koop, M., 1802	2
Tilghman 1866	13
Mitscherlich, Dr. R., 1874	21
Mitscherlich, Prof. Dr. A., 1878	23
Pauli-Seide	633, 637, 639
Payen, Prof., Paris	11
Pentosane, Pentosen	619, 627, 628
Pergament, Imitiert —	630
Pergamyn	617, 630
Phlorogluzin-Pentosane-Bestimmung	628
Phosphorbronze	419
Physikalische Eigenschaften	616
Picket und Brélaz	29
Piette, L., Strohstoff	2, 3
Pläne von Anlagen	601—614
Porionofen	4
Putzmaschine, Körner	146
Pyrit (Schwefelkies)	113, 300

Q

Quadruple-Effet	210, 216
Quetsche (Engelmeyer)	496
Quirl 1884 (Separator)	484, 485, 497
Quirlanlage 1888	488
Quirlleistung	490, 493
Quirl, vertikaler	495

R

Raspler-Exhaustor von Dietrich	148/49
Réaumur	633
Reform-Trockenanlage, Bautzen	576
Regenerator, Stoff-, Tittel	593
Reinicke, Drehknotenfang	507
Reinigen der Zellstoffe	480
Reinigung der SO_2-Gase, Drewsen	307
„ „ „ „ von Schwefelsäure	327
Rieselapparate	220, 225
Rissmüller, Friedr. Aug.	22, 42
Ritter, Baron Eugen	27
Ritter-Kellner-Sulfitverfahren	27, 28, 47
Röckner, Speikessel	378
Rohfaser	629
Rohrstofffabriken	604
Rohsulfat	98
Rosenhain, Berlin	7, 35
Rotary (Drehofen)	253
Royers Ford in Pennsylvanien	5
Rudel, Dr. A.	36
Rückstände beim Natronverfahren	268
Rührbütten für Stoff, Füllner	512

S

Salach b. Süssen (Württ.), Zellulosefabrik	6
Sarres, Klein-Rückerswalde	9
Sattdampf	444
Säureverfahren für Zellstoff	11/12
Säurefeste Auskleidung	430
Schacht, W., Weissenfels	11, 133, 284, 361
Schaltung der Elektroden	570
Schäffer, Dr. J. Chr., Regensburg	1, 2
Schälspäne zu Stoff, R. Dietrich	181
Schindler, Martin, aus Zürich	15, 39
Schleudermühlen (Desintegratoren), einfache und doppelte	164
Schlöglmühl b. Gloggnitz	4
Schlumberger	636
Schmelze, Sulfatverfahren	99, 278
„ Löseeinrichtungen	284
„ Oefen (Schwager)	235
„ Untersuchungen	101—107

	Seite
Schmidt, C.	4
Schnellbleiche, W. Schacht	565
Schönwald b. Lippspringe verarbeitet 1877 Mitscherlich-Zellulose	43
Schoop, Dr. Paul. Elektr. Bleiche	550
Schuckert & Co. Elektr. Bleiche	543, 554
Schüttelsortierer, System G. Türk	165
Schwefel (S)	112
Schwefelverbrauch	126, 319/20
Schwefelbrenner Paschke, O. Vogel etc.	296
Schwefeldioxyd (siehe auch SO_2)	296
Schwefelkies (Pyrit)	113, 126
Schwefelkies-Untersuchung	113—116
„ -Vorbereitung	300
Schwefelnatriumverfahren, Helbig	9
Schwefelöfen	297
Schwefel-Wiedergewinnung	340, 341, 402/06
Schwemmrinnen (Füllner)	500
Schwerspat	427
Seebald & Co., Treuenbrietzen	18
Seidel, Dr. H.	140, 466
Selbstreinigung der Gewässer	585
Separator (Aesteabsonderer), andere Bezeichnung für „Quirl", s. diesen.	
Separator (Sulfitlösungs-Reiniger) von Dr. Drewsen	345
Sicherheitsventile	440
Silvalingarn, R. Kron	631
Siemens & Halske. Elektr. Bleiche	537/39
Simonius, Wangen	26
Simple-Effet (Eindampfer)	210
Sinclair, G.	6, 36
Skandinavische Kocherei	377
Soda	86—88
Sodaasche (schwarze)	89, 91
SO_2, Schwefeldioxyd-Darstellung	296
SO_2- und SO_3-Gehalt der Lösungen	340
SO_2-Gasprüfer, F. Schilde	321
SO_2-Vorratsbassins	345
SO_2. Flüssige, G. Türk	457
SO_2-Wiedergewinnung	324, 332, 334, 340, 344, 345, 347
Spaltbarkeit der Zellstoffe	618
Spänesammler	148, 150
Speikessel (Espartokocher)	378
Spinnen der Zellstoffe, mechanischer	630—633
chem. gelöster	633—640
Stahl und Stahlguss	408, 419
Stampfwerk Mitscherlichs	483
Statistik	30—32, 615
Stearns Viskoseseide	638
Stehende oder liegende Sulfitkocher	580
Stockholmer Ausstellung	17
Stofffänger, G. Türk	588
Stoffregenerator, Tittel	593
Stoffreisser	567
Stroh- Asche	50
Stroh- Häcksellade	50
Stroh- Häckselmaschinen	51—55
Stroh- Kocher	54, 55—58
Strohstoff, chinesischer	1, 33
Dr. Schäffer 1765	1
Strohhalbzellulose	77
Strohstofffabrikation	1, 2, 5, 9, 33, 77, 475, 603
Strohstofffabrik Romini um 1650	1
Strohstofffabrik	603
Stuppach b. Gloggnitz, Zellulosefabrik	9
Sulfatlaugen	94—110
Sulfat (Rohlaugen), Glaubersalz	98
Sulfatschmelze und Untersuchung	91—94, 99—101, 278
Sulfatschmelzofen	250
Sulfat-Verfahren	11, 94—98
Sulfitkocher, Tilghman 1867	381
s. auch Ekman 1874	382
Mitscherlich 1880	383
O. Vogel 1881	384
Sulfitlösungen	112—127, 289—347
Sulfitierte, kaustizierte Lösungen	285
Sulfitstoff-Patent Lioud 1877	41
Tilghman etc., s. diese.	
Sulfitzellstoff-Fabriken	605—607, 610
Sulfit-Verfahren	12
für Strohstoff, Dietz	475
Swan	633
T	
Tarnowitz, O.-S.	37
Temperatureinwirkung auf Zellstoff	616
Terpentingewinnung	594
Tessié du Motay	6
Theisen Zentrifugalverfahren	237

Digitized by Google

	Seite
Thode-Verfahren	4
Thompson & Co., London	16, 40
Tilghman, Benjamin Chew	12, 24, 38, 40, 286, auch später im Text.
Tilghman, Richard A.	15
Tittels Stoffregenerator	593
Topfstein	242
Tränkverfahren Drewsen	477
Transport der Späne	181
Triple-Effet	210
Trockenkosten	576
Tudemare	633
Tuff	116, 318
Turmgas	320
Turmtheorie Kirchner	313
Dr. Harpf	321
Turmsysteme. Mehr- —	324
Türme für Sulfitlösung	
Koch & Moldenhauer	289
Mitscherlich	313
Türme mit Sturmschutz	322
„ zum Eindicken (Ungerer)	198
Türks Kocherauskleidung	433
„ Stofffänger	588
„ Nassspinnverfahren	631

U

Ueberdrücken	455
Ueberhitzter Dampf	444
Uebermangansaures Natron	129
Ungerer: Verfahren	8, 35
„ Abdampfstation	198
„ Apparat	370
Unschädlichmachung der Ablaugen	473/74
Unterschiede der Zellstoffe durch Kochen und Mahlen	617
Untersuchung von Kunstseide	639

V

Vakuum-Verdampfer	206
Verdampfstation	206, 229
Verkokung Frederking	242
Verlust an Chemikalien	360
Verwertung der Sulfitablaugen	473/74
Verwertung der Zellstoffabfälle	595/96
Viskoseseide	637/38
Vivier. de —	635
Vogel. C. —, Cham (Schweiz)	26
Vogel. Chemiker O. —, Hann.-Münden und Zell i. Wiesental	25, 44, 45, 46, 296
Vollendung des Kochprozesses	452
Volumenprozente SO_2-Gas	312
Vorgänge beim Kochen	355
Vorratsbassins für Laugen und Lösungen	478
Vulkanfiber	630

W

Wagner, Technologie 1867	39
Wagner. L. —, Elektr. Bleiche	571
Walkiakoski, Finnland	36
Wärme	206
Wärmerückgewinnung aus Abgasen und Ablaugen	402, 454
Wärmeschutz	443
Wärmeverlust beim Abtreiben	456
Waschen der Zellstoffe	480—482
Wasserglas	427
Wasserstoffsuperoxyd zum Bleichen	129, 572
Watt. Charles —	5, 34
Wayss-Hromadnik, Chlorkalklöser	526
Weber. Prof. Dr. R. —	9
Wenzelmasse und -Steine	432
Wertheim 1877	43
Wetz. Frdr. —, Löhnberg	25, 44
Wiborg b. Nurmis (Finnland)	18, 36
Wiedergewinnung Natron, Sulfat	184
„ „ SO_2	340, 344, 402—406
„ „ Soda	89, 91—94
Wiener Weltausstellung 1873	36
Wiesner. Prof. Dr. J. —, Wien	33
Windfegen	142
Wolfswinkel b. Eberswalde	7, 35
Wrigley, Bruce & Seitz	6

X

Xanthogenat	637
Xylan	627
Xylolingarn Claviez	631

Y

Yaryan-Verdampfer	210, 216

Digitized by Google

	Seite
Z	
Zellstofffabriken	36, 601
Zellstoffgewinnung mit Säuren	11, 41—45
Ungerer	8
„ „ mit Laugen (Dresel)	37
Zellulose (Cellulose)	627
Zellulosereiniger Wandel	502
„ Nebrich	505
„ Brüngger-Deissler	505
Zelluloseschleim	618
Zelluloseverbindungen	627
Zentrifugalverfahren Theisen	237
Zerkleinerungseinfluss auf Ausbeute	175
Zement (Hydraulicher Kalk)	426
Zerfasern der Zellstoffe	480
Zerfaserung. Kleine-Kirchner 1885	485
Zerfaserung und Reinigung	511
Zerreissfestigkeit der Zellulose	624
Zersetzungstemperatur 90° C	617
Zieglers Aesteaufbereitung	596
Zuckerrohr-Zellstoff	642
Zusammensetzung der Sodaasche	279
„ Sulfatschmelze	279
„ Sulfitlaugen	293
„ Zellulose-Rohstoffe	627
Zyklon (Spänesammler)	148
Å	
Åberg Vorsortierer	502
„ Zerfaserer	497

UNIV. OF MICHIGAN

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google